

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

GUILHERME KOSZENIEWSKI ROLIM

**Efeito do Eletrodo de Platina e da
Passivação com Enxofre na Formação de
Filmes Dielétricos sobre Germânio**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre
em Microeletrônica

Prof. Dr. Cláudio Radtke
Orientador

Porto Alegre, julho de 2014.

Agradecimentos

Agradeço à Tyr, que sacrificou seu braço para acorrentar Fenrir com a corrente Gleipnir. Fenrir tentava comer o Sol, e meu trabalho teria sido mais complicado sem a luz do dia.

Agradeço também ao meu orientador, Cláudio, sempre presente. Teu exemplo como professor e pesquisador me inspiram.

Aos meus pais, agradeço todo o carinho e os ensinamentos que me passaram. Todo e qualquer sucesso em minha vida eu devo a eles.

Ao meu irmão, devo agradecimentos também. Ele torna minha vida divertida, e é um ótimo parceiro.

À Adriana, pela sua compreensão nos meus momentos de estresse. O amor que sinto por ti é grande!

Aos companheiros de laboratório, técnicos e professores que tornaram a realização desse trabalho possível, agradeço cada minuto de paciência.

Aos comunistas que passam pela minha vida, meu sincero agradecimento. Libertam-me cada dia mais da mediocridade e alienação.

E a você leitor, obrigado por ler meu trabalho.

TRABALHOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS:

Resultados parciais deste trabalho foram publicados no seguinte periódico:

G. K. ROLIM, G. V. SOARES, C. RADTKE; *The role of sulfur-passivation in the stability of HfO₂/Ge structures*; ECS Solid State Letters, 2 (12) (2013) N43-N45

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

IX Brazilian MRS Meeting, Florianópolis (SC), setembro de 2012. Simpósio: Advanced materials for microelectronics. Título do trabalho: *Improved Stability of HfO₂/Ge Structures by Sulfur Passivation* (painel) 4V2W, PS-FL47

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUÇÃO	1
1. Transistor [1].....	1
2. Silício	2
3. Germânio	5
OBJETIVOS	10
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	11
1. Limpeza Química e passivação sulfídrica	11
2. Deposição de materiais dielétricos e metálicos [37,38].....	12
3. Tratamentos térmicos	15
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	17
1. Análises por espalhamento de íons [41,42].....	17
2. Análises por Reações Nucleares [45,46]	20
3. Análises por Raios X.....	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
1. Passivação química do Ge e estabilidade térmica de estruturas dielétrico/Ge	30

2. Influência do eletrodo de porta na formação de estruturas MOS sobre Ge	37
CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Γ – Largura da ressonância.

D_{it} – Densidade de estados de interface.

DC – Corrente Contínua

EOT - Espessura de óxido equivalente (*equivalent oxide thickness*).

κ - Constante dielétrica.

KE – Energia cinética (*kinetic energy*).

λ - Caminho livre inelástico.

LEIS – Espalhamento de íons de baixa energia (*low-energy ions scattering*).

μ – Mobilidade dos portadores de carga.

MOS – Metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*).

MOSFET – Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*).

NRA –Análise por reações nucleares (*nuclear reaction analysis*).

NRP – Análise por reação nuclear ressonante ou Perfilometria por reação nuclear (*Nuclear reactionprofiling*).

RBS – Espectrometria de retroespelhamento Rutherford (*Rutherford backscatteringspectrometry*).

RF – Radiofrequência

u. a. – Unidades arbitrárias.

V_D – Tensão no dreno (*drainvoltage*).

XRR – Reflectometria de raios-X (*X-rayreflectometry*).

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*X-rayphotoelectronspectroscopy*).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um transistor de efeito de campo metal oxido semiconductor (MOSFET).....	1
Figura 2 - Noção de quantidade de transistores nos processadores fabricados pela Intel. Disponível em [5]	3
Figura 3 – Mobilidade de portadores de carga de diferentes materiais semicondutores em função do valor de banda proibida (bandgap). Os símbolos preenchidos correspondem á mobilidade de elétrons e os vazios, lacunas. [9]	5
Figura 4 – Esquema do procedimento de limpeza.	12
Figura 5 – Ilustração representativa do processo de sputtering	13
Figura 6 – Esquema do princípio de funcionamento de um magnetron sputtering. Adaptado de [39].....	14
Figura 7 – Esquema do reator de atmosfera estática utilizado.....	16
Figura 8 – Esquema ilustrativo do plano de amostras	16
Figura 9 – Esquema geométrico da colisão entre o íon e o alvo. θ é o ângulo de espalhamento. Adaptado de [41].	17
Figura 10 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	20
Figura 11 – Esquema da técnica de NRP. Em (a), incidiu-se prótons com energia igual à energia de ressonância, analisando-se assim, as primeiras camadas do material. Em (b), a energia do próton é maior que a de ressonância. Ao penetrar no material o próton perde energia, até atingir a energia de ressonância, analisando-se uma camada mais profunda do material.	22
Figura 12– Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de [47].	24
Figura 13– Curva universal do livre caminho médio dos elétrons.	26
Figura 14 – Relação entre a profundidade e a geometria da análise. Nos extremos, temos a profundidade máxima, quando $\theta = 0^\circ$, e a profundidade mínima, quando $\theta = 80^\circ$. Adaptado de [48]......	26
Figura 15 – Esquema geométrico da refração e reflexão em um sólido. Adaptado de [50].	28
Figura 16 – Exemplo hipotético de reflectograma e as variáveis que alteram o padrão de refletividade. Adaptado de [51]	29
Figura 17 – Espectros de XPS na região do Ge 3de amostras submetidas à limpeza em HCl (a) e submetidas a passivação em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à temperatura ambiente (b) e a 40°C (c). Os pontos representam os dados experimentais e a curva sólida as componentes simuladas e suas respectivas somas.	31
Figura 18 – Espectros de LEIS, normalizados pela intensidade do pico do Ge, das amostras tratadas em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à temperatura ambiente e 40°C e da amostra limpa em HCl (de cima para baixo, respectivamente).....	32

Figura 19 – À esquerda: Espectros de XPS na região do Hf 4f correspondentes às amostras HfO ₂ /Ge (topo), HfO ₂ /S/Ge (meio) e HfO ₂ /Si (abaixo) logo após a deposição. À direita, espectros correspondentes às amostras HfO ₂ /Ge (topo), HfO ₂ /S/Ge (meio) e HfO ₂ /Si (abaixo) após o desbaste com feixe de Ar ⁺ . Os pontos representam os dados experimentais e a curva sólida às componentes simuladas e suas respectivas somas.	33
Figura 20 – À esquerda, curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N das amostras preparadas sobre Si (topo) e Ge (abaixo). Os símbolos são referentes aos dados experimentais e as linhas referem-se às simulações. À direita, os perfis de concentração de ¹⁸ O obtidos a partir das simulações das amostras de Si (topo) e Ge (abaixo).	34
Figura 21 – Curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N. A curva representada por círculos vazios é referente à amostra de referência, preparada a partir da deposição de Hf ₁₈ O ₂ sobre Ge. Já a curva representada por símbolos preenchidos é referente a amostras de HfO ₂ /GeO ₂ /Ge (Ge foi previamente oxidado em O ₂ por 2h à 550°C). A estimativa da interface HfO ₂ /Ge e da superfície do HfO ₂ , em energia, está indicada pela flecha vermelha e linha tracejada, respectivamente.	36
Figura 22 – Quantidade de ¹⁸ O presente nas amostras de Hf/Ge e Hf/Si tratadas em diferentes temperaturas por 15 min e 1 atm de O ₂	39
Figura 23 - À esquerda, curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N das amostras sem o eletrodo de Pt: Hf/Ge (superior) e Hf/Si (inferior). Os símbolos são referentes aos dados experimentais e as linhas referem-se às simulações. À direita, os perfis de concentração de ¹⁸ O obtidos a partir das simulações das amostras de Ge (topo) e Si (abaixo).	40
Figura 24 - Curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N das amostras Pt/Hf/Ge (5) (superior) e Pt/Hf/Si (5) (inferior). A estimativa das interfaces Pt/HfO ₂ e HfO ₂ /semicondutor em energia, estão indicadas pelas linhas em cinza.	41
Figura 25 - Curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N das amostras Pt/Hf/Ge (20) (superior) e Pt/Hf/Si (20) (inferior). A estimativa das interfaces Pt/HfO ₂ e HfO ₂ /semicondutor em energia, estão indicadas pelas linhas em cinza.	43
Figura 26 – Quantidade de ¹⁸ O presente nas amostras de Pt/Hf/Ge (5), Pt/Hf/Ge (20), Pt/Hf/Si (5) e Pt/Hf/Si (20) tratadas a 350, 450 e 550°C por 15 min e 1 atm de O ₂ . O tracejado preto representa a estimativa da quantidade de O em um filme estequiométrico de HfO ₂	44
Figura 27 - Curvas de excitação da reação nuclear ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N das amostras Hf/Ge (superior) e Pt/Hf/Ge (5) (inferior). As estimativas das interfaces em energia estão indicadas pelas linhas em cinza. Os símbolos são referentes aos dados experimentais.	45
Figura 28 – Reflectogramas da amostra Pt/Hf/Ge (5) como depositada e tratada à 450 e 550°C.	46
Figura 29 – Esquema ilustrativo dos fenômenos envolvidos na incorporação de ¹⁸ O pelas estruturas Pt/HfO ₂ /Ge. O esquema foi montado baseando-se em [14,61,62].	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regras de Miniaturização do Transistor MOS.	4
Tabela 2 - Características dos óxidos de Ge e Si. Adaptado de Kamata [12].....	6
Tabela 3 – Configuração dos parâmetros de deposição. O fluxo de oxigênio e argônio é medido em unidades padrão de centímetro cúbico por minuto (em inglês, sccm). As deposições de Pt não utilizaram fonte pulsada.....	15
Tabela 4 – Condições de análise utilizadas para reações nucleares não ressonantes.....	21
Tabela 5– Parâmetros utilizados nas análises de XPS.....	27
Tabela 6 – Resultados obtidos através de simulação dos perfis de refletividade.....	38

RESUMO

As estruturas metal-óxido-semicondutor (MOS) são o coração dos transistores de efeito de campo. O estudo e caracterização físico-química desses dispositivos foram a chave para o avanço da tecnologia do Si na indústria microeletrônica. Hoje, a ciência busca novos materiais para a produção de dispositivos de alta mobilidade. Um dos materiais visados é o Ge, pois apresenta mobilidade de cargas superior ao Si (duas vezes para elétrons e quatro vezes para lacunas). Porém, a interface Ge/GeO₂ é de natureza reativa, limitando seu uso na construção de tais dispositivos. Muitos esforços têm sido feitos para superar as limitações. Entre eles, encontram-se a passivação da superfície do Ge a partir de solução aquosa de (NH₄)₂S, previamente a deposição do dielétrico. Outra etapa do processamento desse material na indústria a ser investigada são os tratamentos térmicos posteriores à deposição: a caracterização de estruturas MOS de Pt/HfO₂/Ge submetidas a tratamentos térmicos levaram a melhoria das propriedades elétricas. Nesse sentido, o trabalho tem como objetivos investigar o papel da passivação sulfídrica em estruturas dielétrico/Ge e a influência do eletrodo de Pt nas estruturas Pt/HfO₂/Ge quando submetidas a tratamentos térmicos.

Palavras-Chave: Ge, passivação com enxofre, caracterização físico-química, eletrodo de Pt.

ABSTRACT

The heart of field effect transistors is the metal-oxide-semiconductor (MOS) structure. Physico-chemical characterization of the materials employed in such structures enabled the development of Si technology. Nowadays, in order to build high mobility devices, new material are needed. Ge is an alternative material, since its carrier mobilities are higher than those of Si (almost two times for electrons and four times higher for holes). However, the GeO_2/Ge interface is not thermally stable, which is a problem for its use on electronic devices. Many attempts to enhance this stability were already investigated. Among them, sulfur passivation of the Ge surface was employed using $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ aqueous solution prior to the deposition of dielectric layers. Another important step in the fabrication of MOS structures is post-deposition annealing. Pt/ HfO_2/Ge MOS structures presented improved electrical characteristics following post deposition annealing. The main objectives of this work are to investigate the role of sulfur passivation on dielectric/Ge structures and the influence of Pt electrode in Pt/ HfO_2/Ge structures submitted to post deposition annealing.

Keywords: Ge, sulfur passivation, physico-chemical characterization, Pt electrode.

INTRODUÇÃO

1. Transistor [1]

Um transistor (*transfer-resistor*) é um dispositivo que possibilita o controle da passagem de corrente entre dois terminais, a partir da aplicação de uma tensão num terceiro terminal. Tal dispositivo pode ser utilizado como amplificador ou comutador.

O transistor de efeito de campo é composto de quatro terminais: fonte, porta, dreno e *bulk* (corpo). Abaixo, a figura 1 mostra o dispositivo. No MOSFET, a passagem de portadores de cargas entre os terminais da fonte e dreno é controlada pelo campo elétrico formado ao aplicar-se uma tensão no eletrodo de porta, o qual deve ser separado do semicondutor por um óxido dielétrico. Ou seja, o MOSFET consiste num capacitor MOS no qual é adicionado a fonte e o dreno. No caso de um substrato semicondutor do tipo p, forma-se um canal do tipo n entre os terminais N^+ . O canal é formado ao aplicar-se uma tensão positiva no eletrodo de porta, suficiente para causar a inversão do tipo de portadores de carga naquela região. Os elétrons no canal são arrastados da fonte para o dreno, quando aplicada uma tensão no dreno (V_D), considerando a fonte e o corpo aterrados.

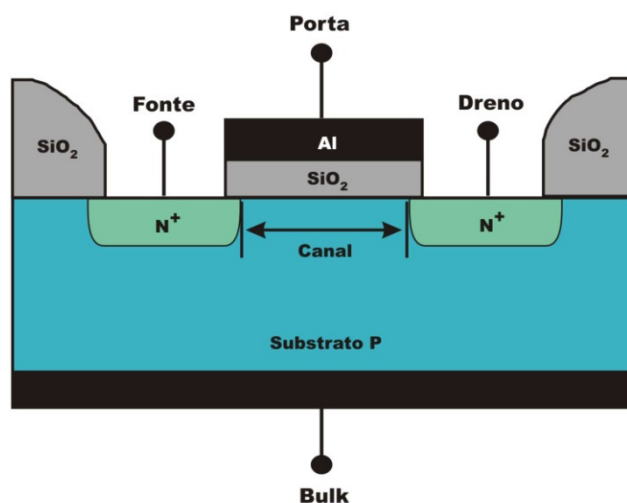


Figura 1 – Esquema de um transistor de efeito de campo metal oxido semiconductor (MOSFET).

Hoje, utiliza-se o MOSFET em diversas aplicações, principalmente para dispositivos digitais. Nesse caso, o MOSFET tem duas vantagens: consome pouca potência DC e opera com tensões de limiar. Abaixo da tensão de limiar, o dispositivo não conduz, possibilitando a utilização da lógica binária. Quando integrados em um circuito, o isolamento do MOSFET é feito utilizando alta concentração de dopantes e óxido fino nas regiões entre os dispositivos adjacentes, levando ao aumento da densidade dos componentes e à maior facilidade de fabricação. Por isso, a indústria microeletrônica utiliza o MOSFET para a construção de circuitos integrados.

2. Silício

Julius Lilienfield, em 1930, registrou uma patente de criação de um transistor de efeito de campo. Porém, os conceitos ali desenvolvidos não eram possíveis de se concretizar, devido ao escasso avanço em estado sólido. Em seu trabalho, ele vislumbra tal dispositivo construído a partir de um material semicondutor (CuS no caso).

Em 1948, na *AT&T Bell Laboratories*, Brattain e Bardeen constroem o primeiro transistor de efeito de campo, a partir de estudos feitos por Shockley. Nesse momento, o material semicondutor utilizado foi o Ge, devido ao seu baixo ponto de fusão, o que permitia a produção de monocristais de alta pureza, dadas as condições tecnológicas da época.

Logo em 1950, optou-se pelo Si, material semicondutor abundante. O principal avanço tecnológico no uso desse material é a baixa densidade de defeitos eletricamente ativos na interface Si/SiO₂. É a partir desse avanço que se desenvolve toda a indústria microeletrônica.

Para formar uma estrutura de Si/SiO₂, utiliza-se o crescimento térmico do óxido. O método consiste em aquecer o substrato de silício em presença de um fluxo de O₂. O oxigênio reage com a superfície do Si, oxidando-o a SiO₂ amorfo. O processo é normalmente realizado em um forno com temperaturas na faixa de 800 a 1200°C.

Os mecanismos de crescimento de filmes de SiO₂ por oxidação térmica foram intensamente investigados, possibilitando um controle preciso de suas propriedades [2]. Além disso, tratamentos térmicos de filmes de SiO₂ em diferentes gases [3] permitiram a redução da concentração de defeitos eletricamente ativos na estrutura resultante.

Em 1965, O periódico *Electronics* pede, para publicação especial, que Gordon Moore escrevesse sobre suas previsões do desenvolvimento da eletrônica nos próximos anos. Moore, além de fundador da *Fairchild*¹, era o chefe da divisão de pesquisa e desenvolvimento daquela empresa. No artigo, estima que os circuitos integrados contariam com 65000 componentes por chip em 1975. Além disso, expõe que o desenvolvimento da indústria microeletrônica se dará através da integração dos circuitos eletrônicos e a miniaturização do sistema. Analisando a curva de custos, Moore enuncia que a quantidade de transistores em um chip dobra a cada dois anos. É através dessa tendência que se desenvolve a indústria microeletrônica [4].

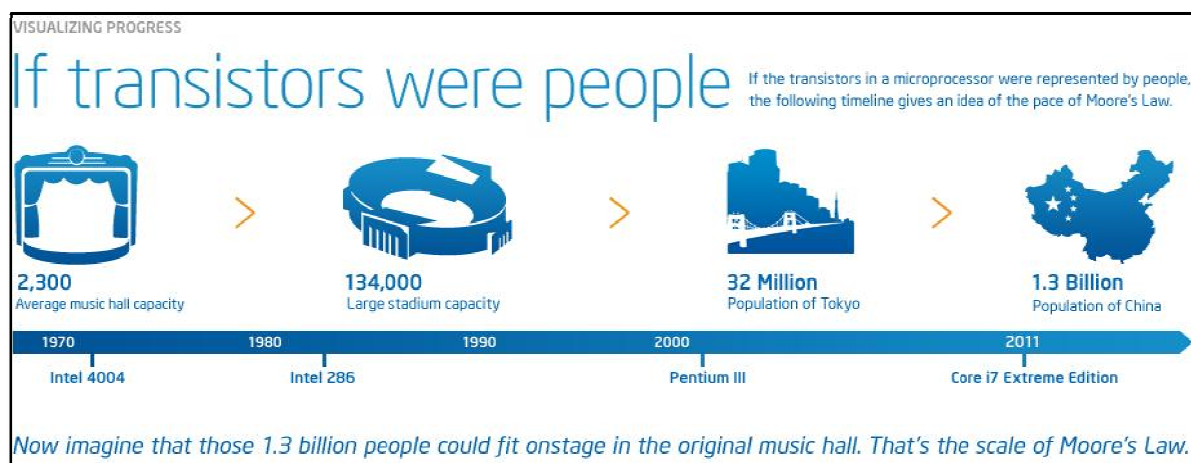


Figura 2 - Noção de quantidade de transistores nos processadores fabricados pela Intel. Disponível em [5]

Robert Dennard [6], baseando-se na contínua miniaturização dos dispositivos, investigou o funcionamento e fabricação do MOSFET de forma detalhada. Demonstrou, através de equações, como a voltagem, capacitância, potência e outras variáveis comportam-se conforme os avanços em litografia foram sendo alcançados (ou seja, conforme o dispositivo diminuía). Tal trabalho fundamenta fisicamente e permite o desenvolvimento da Lei de Moore. As regras de escala são apresentadas na tabela 1, sendo introduzidas no processo e concepção dos circuitos integrados.

¹ Em 1968, juntamente com Robert Noyce, deixam a *Fairchild Semiconductor International* e fundam a *Intel Corporation*.

Tabela 1 - Regras de Miniaturização do Transistor MOS.

Parâmetro de Design	Fator de Escalamento (k)*
Dimensões do transistor	Diminuídas por k
Tensão Aplicada	Diminuída por k
Dopagem	Aumentada por k
Área do Circuito	Reduzida por $1/k^2$
Velocidade	Aumentada por k
Corrente	Reduzida por $1/k$
Potência por Circuito	Reduzida por $1/k^2$
Potência por Un. de área	Permanece Constante

* O fator de escalamento é o número pelo qual se racionou as dimensões lineares do dispositivo

A partir dessa tendência, as dimensões dos dispositivos diminuíram, levando à diminuição da espessura do dielétrico. Na década de 70, a espessura característica do dielétrico de porta era cerca de 100 nm, enquanto que em 2002, reduziu-se a 3 nm. Com espessuras tão diminutas, o dielétrico não apresenta suas propriedades de isolamento necessárias ao funcionamento do MOSFET. Isso acontece devido ao tunelamento quântico de elétrons através do filme, que começa a tornar-se tão significativo quanto a corrente entre os terminais fonte e dreno [7].

A solução encontrada para tal obstáculo foi a utilização de filmes de óxidos cuja constante dielétrica fosse maior que aquela do SiO_2 . Dessa forma, para um mesmo valor de capacitância, podem-se fabricar estruturas MOS com filmes dielétricos mais espessos com menor corrente de fuga oriunda do tunelamento quântico. Óxidos como Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , entre outros, começaram a ser estudados como possíveis substitutos para o SiO_2 . Tais óxidos podem ser depositados por técnicas como *sputtering* e por deposição química por vapores. Com a substituição do óxido, somando-se ao avanço tecnológico em foto-litografia, chegou-se a tecnologia de 32 nm. Hoje, os atuais dispositivos vendidos já são produzidos com um canal de 22 nm, onde se superou as limitações físicas construindo um transistor de três dimensões, aumentando assim, o desempenho do dispositivo [8].

Assim, o sistema Si/SiO_2 já não atende as necessidades da miniaturização. Sendo essa a principal causa da utilização do Si na indústria, outros semicondutores podem ser utilizados na fabricação de dispositivos. A alta mobilidade de portadores de carga é a

propriedade que define a utilização de novos materiais na construção de dispositivos. Como mencionado anteriormente, o primeiro transistor foi construído a base de Ge.

3. Germânio

A figura 3 mostra a mobilidade de portadores de carga para diferentes materiais semicondutores em função do valor de banda proibida (bandgap). Podemos observar que o Ge apresenta mobilidade de elétrons duas vezes maior que o Si, e a mobilidade de lacunas é quatro vezes maior. O que representa uma grande vantagem, pois propicia a fabricação de dispositivos mais rápidos. Possui uma banda proibida menor, cerca de 0.67 eV, que resulta em economia de energia elétrica [9]. Além desses dois fatores, a atual indústria eletrônica precisaria de poucas adaptações para a produção de dispositivos utilizando o Ge.

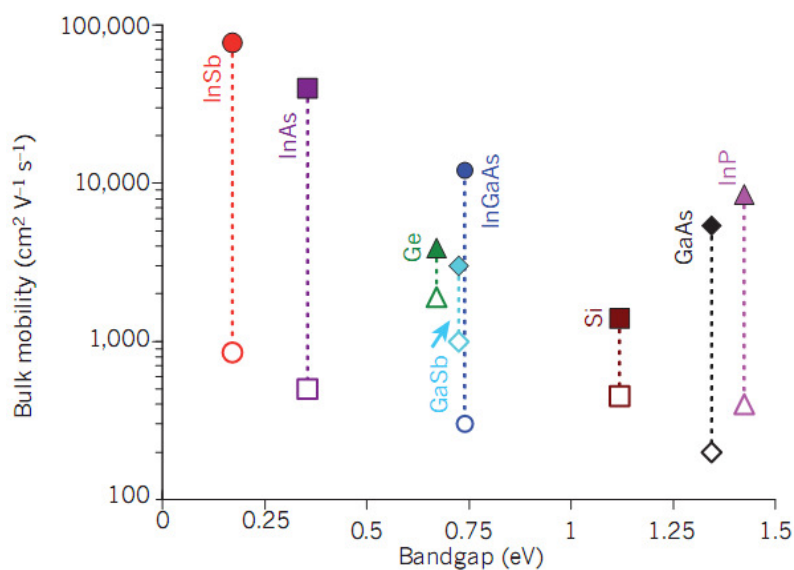


Figura 3 – Mobilidade de portadores de carga de diferentes materiais semicondutores em função do valor de banda proibida (*bandgap*). Os símbolos preenchidos correspondem à mobilidade de elétrons e os vazios, lacunas. [9]

Até então, devido à alta mobilidade de lacunas do Ge e a alta mobilidade de elétrons do GaAs, os esforços de pesquisa e desenvolvimento eram no sentido de integrar dispositivos p-MOSFET a base de Ge com n-MOSFET construído a partir de GaAs. Tal integração é realizada crescendo-se regiões de Ge e GaAs sobre um substrato de silício. O GaAs, embora apresente maiores valores de mobilidade de elétrons e maior resistividade (diminuindo capacitâncias parasitárias), apresenta uma condutividade

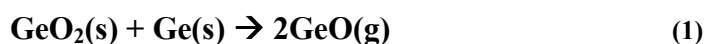
térmica muito inferior, não pode ser oxidado termicamente e é um material muito frágil [8]. Kuzum *et al.* [11] mostraram a potencialidade de dispositivos n-MOSFET de Ge, que representa um importante passo na construção de transistores à base de Ge para futuras aplicações em circuitos integrados.

A grande limitação do uso de Ge na indústria microeletrônica é devido à interface semicondutor-óxido. Diferentemente do Si, o óxido de Ge crescido termicamente é solúvel em água. Outro detalhe importante é a estrutura: o GeO₂ é um óxido polimorfo, podendo apresentar-se na fase hexagonal ou tetragonal, além da fase amorfa. A tabela 2 apresenta um panorama geral das propriedades dos óxidos de Ge e Si.

Tabela 2 - Características dos óxidos de Ge e Si. Adaptado de Kamata [12]

Propriedade	GeO	GeO ₂			SiO ₂
Cristalinidade	Amorfo	Hexagonal	Tetragonal	Amorfo	Amorfo
Constante dielétrica	-	7	12	-	3.9
Solubilidade (g/100g H ₂ O)	Insolúvel	0.453 @ 25°C	0.00023 @ 25°C	0.5184 @ 30°C	Insolúvel
Densidade (g/cm ³)	-	4.228	6.239	3.637	2.2
Temperatura de transição (°C)	-	1033	-	-	867
Temperatura de sublimação (°C)	700	-	-	-	-

A faixa de temperatura de processamento usualmente utilizada na indústria de semicondutores é uma barreira para o processamento do Ge. Tal processamento inclui entre outras finalidades, ativação de dopantes e cura de defeitos do dielétrico. Acima de 500°C é observado a seguinte reação de interface, apresentada na equação 1:



onde são produzidas espécies voláteis (GeO) durante o processamento das estruturas em altas temperaturas e baixas pressões [13], através de um mecanismo de vacâncias de O, que movem-se da interface em direção a superfície [14]. Quando submetido a altas temperaturas, a reação de interface leva à dessorção de Ge durante os tratamentos térmicos mesmo após a deposição do dielétrico [15]. Outro problema é o transporte de Ge e O para dentro do filme de óxido *high-k* (abordado mais a frente) [16].

Assim, a solução para a produção de dispositivos de Ge é a deposição de dielétricos *high-k*. As propriedades do material a ser depositado sobre o Ge devem ser similares as propriedades necessárias para o Si: alta constante dielétrica, estabilidade

termodinâmica, boa qualidade da interface e compatibilidade com o processo de produção.

Diversos óxidos já foram investigados como dielétricos de porta em estruturas MOS de Ge: ZrO_2 , AlO_2 e HfO_2 [17,18]. Dentre esses, o HfO_2 é bastante utilizado na tecnologia do Si. Apresenta uma constante dielétrica próxima de 20 [19], é termodinamicamente estável em contato com Si [20,21] e forma barreiras entre bandas com o Si de 1,1–2,0 eV (condução) e 2,5–3,4 eV (valência) [22,23,24]. Sua utilização para o Ge é possível, pois, assim como para o Si, atende às condições necessárias [12].

Devido à reação de interface do Ge, como mencionado anteriormente, pode ocorrer o transporte de Ge para o HfO_2 , durante os tratamentos térmicos. Existem diversas formas com a qual um óxido dielétrico pode interagir com o Ge. Na literatura [25], encontramos diagramas de fases entre Ge, O e Zr, por exemplo. Esses diagramas evidenciam a possibilidade de formação de germanatos e germanetos de Zr. Uma vez que o comportamento do diagrama de fases de Hf/O/Ge é similar ao sistema Ge/O/Zr, é possível a existência das ligações de germanato e germaneto de Hf.

Sabendo que é possível formar óxidos de Ge na interface dielétrico/semicondutor, bem com existir ligações de germanato e germaneto de Háfênio, torna-se necessária a passivação da superfície do Ge prévia à deposição do dielétrico, devido à natureza reativa dos óxidos de Ge. Tais estados de interface levam ao aumento dos defeitos eletricamente ativos, comprometendo o dispositivo.

A incorporação de enxofre na superfície de Ge é uma alternativa interessante para a passivação química desse material: aumenta a estabilidade da superfície da amostra quando exposta ao ar, é eficiente na remoção de sub-óxidos e aumenta a hidrofobicidade da superfície. A incorporação de S é geralmente realizada através da imersão de um wafer de Ge em uma solução aquosa de sulfeto de amônio $(NH_4)_2S$ [26,27,28]. Estruturas MOS do tipo $HfO_2/GeOS/Ge$, passivadas por via aquosa, apresentaram menos carga fixa e baixa densidade de estados se comparados com estruturas do tipo $HfO_2/GeON/Ge$, passivadas com amônia [29].

Além disso, a camada de S é preservada quando se realizam deposições a baixas temperaturas, mesmo quando se emprega diferentes óxidos dielétricos, como Al_2O_3 e ZrO_2 [30], levando a uma interface livre de óxidos. A estrutura $Al_2O_3/S/Ge$, em particular, evidenciou bom comportamento quando empregado em p-MOSFET. Tais benefícios demonstram a qualidade da passivação sulfídrica em substratos de Ge [31].

Portanto, a passivação química da superfície do Ge é um importante passo para a utilização e o processamento desse material na indústria microeletrônica. Nesse trabalho investigamos o papel do S nas melhorias observadas em estruturas MOS de Ge nas quais a superfície do semiconductor foi passivada com S. Para tanto, submetemos estruturas MOS construídas sobre Ge (com e sem passivação com S) a tratamentos térmicos em atmosfera de O₂. Posteriormente, determinamos quais as modificações sofridas pelas amostras. Os tratamentos térmicos realizados após a deposição do filme dielétrico são necessários para a passivação de defeitos eletricamente ativos, mas também podem alterar as características da interface dielétrico/semiconductor, degradando suas propriedades. A incorporação de S pode modificar o resultado desses tratamentos. É essa a questão central abordada nesse trabalho.

Além da preparação da superfície do Ge antes da deposição do dielétrico, outras etapas do processamento também influenciam de forma decisiva nas características da estrutura MOS formada. Um exemplo é o tratamento térmico da estrutura já construída, incluindo o eletrodo metálico depositado sobre o filme dielétrico. Tal eletrodo pode influenciar na composição e estrutura da camada dielétrica abaixo do mesmo. Como exemplo, foi observado que, para estruturas do tipo Al/HfTiON/Ge, tratamentos térmicos realizados em N₂ úmido contribuem na melhora das qualidades elétricas, diminuindo a camada interfacial de GeO_x. Tal resultado é atribuído à capacidade do GeO_x hidrolisar [32].

A utilização de outros metais (Pt, por exemplo) como eletrodo de porta pode induzir modificações adicionais devido à dissociação de gases promovida por este metal. Dessa forma, as espécies componentes da atmosfera utilizada nos tratamentos térmicos podem ser modificadas (dissociadas, por exemplo) e interagir com o filme dielétrico de forma distinta às moléculas originais. Como exemplo desse comportamento, foi estudada a estrutura Pt/ZrO₂/Ge por Henkel *et al.* [33], que observaram um melhora na qualidade elétrica dos dispositivos quando submetidos a tratamentos térmicos em oxigênio, na presença do eletrodo de Pt. Foram testadas, também, diferentes combinações de estruturas, como Pt/ZrO₂/GeO₂/Ge e Pt/ZrO₂/La₂O₃/Ge, atingindo-se densidades de $trap^2$ na interface na ordem de $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

²A palavra “trap”, em inglês, significa armadilha. Defeitos de armadilha são defeitos nas ligações de interface que capturam elétrons ou lacunas, dependendo da natureza das ligações.

Os gases dissociados pela Pt podem ter efeito na passivação dos defeitos eletricamente ativos. Nesse sentido, Chandra *et al.* [34] estudaram o efeito de diferentes gases no tratamento térmico de estruturas do tipo Pt/HfO₂/Ge e Pt/HfO₂/Si. As estruturas foram submetidas a tratamentos em *forming gas* (N₂:H₂1:3) e O₂, comparando os resultados elétricos dos diferentes substratos. Para as amostras de Ge, o tratamento em O₂ melhora as características elétricas, chegando a valores de D_{it} da ordem de $1.5 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Além disso, a densidade de carga fixa é reduzida sem degradação do EOT (*equivalent oxide thickness*), em tratamentos de O₂ à 350°C [35].

Assim, podemos observar que os tratamentos em O₂ a baixas temperaturas (350 e 450°C) mostraram-se efetivos na redução do D_{it} e na concentração de cargas fixas no óxido. Nesses casos, o tratamento em O₂ é realizado após a deposição de um filme de Pt. Uma vez que a Pt é conhecida como poderoso catalisador, responsável por reduzir as espécies ao estado atômico, o eletrodo de Pt pode desempenhar um papel fundamental na reatividade das espécies oxidantes que irão interagir com a estrutura dielétrico/Ge devido à dissociação do O₂.

Frente à influência do eletrodo de Pt nas propriedades elétricas de estruturas MOS submetidas a diferentes tratamentos térmicos, especialmente em atmosferas de O₂, investigaremos as alterações composicionais e estruturais provocadas por tratamentos térmicos em O₂ de estruturas MOS com eletrodos de Pt.

OBJETIVOS

O presente trabalho possui duas partes, a primeira referente à passivação química do Ge e estabilidade térmica de estruturas dielétrico/Ge e a segunda, referente à influência do eletrodo metálico no processamento de estruturas MOS de Ge. Na primeira, o objetivo é submeter a estrutura HfO₂/S/Ge a oxidações térmicas, buscando compreender a sua maior estabilidade em comparação a estruturas sem S.

Já na segunda, será investigado o papel da Pt nas alterações físico-químicas de estruturas MOS submetidas a tratamentos térmicos em O₂. As principais questões a serem elucidadas são:

- (a) Onde é incorporado o O do tratamento em O₂?
- (b) Tal incorporação é alterada pela presença da Pt?
- (c) Diferentes temperaturas podem influenciar nessa incorporação?
- (d) Existe modificações estruturais nos filmes de Pt e HfO₂ depositados?
- (e) Determinados tratamentos podem resultar em uma oxidação excessiva do substrato de Ge criando camadas interfaciais de baixa constante dielétrica?

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação da superfície do semicondutor é uma etapa fundamental na fabricação dos dispositivos. No caso do Ge, a qualidade da interface depende da pureza dos reagentes utilizados na limpeza e na capacidade de remoção de óxidos. A passivação da superfície para posterior deposição do dielétrico também é uma etapa importante.

Após a limpeza e passivação, é depositado sobre o Ge um filme dielétrico de HfO_2 , através de deposição por pulverização catódica reativa (sputtering). A fim de estudar as estruturas do tipo MOS, sobre algumas amostras são depositados filmes de Pt. Neste capítulo descreveremos os procedimentos utilizados nessas etapas de preparação das amostras.

No caso do silício, utiliza-se a limpeza padrão RCA (*Radio Corporation of America*), que é eficiente na remoção de diversos tipos de contaminantes. Após, realiza-se uma etapa de ataque químico (*etching*) do óxido (solução de HF 9:1).

1. Limpeza Química e passivação sulfídrica

No presente trabalho foram utilizados *wafers* de Ge (100) do tipo-p dopados com Ga, adquiridos da empresa Umicore. A limpeza do Ge foi conduzida de maneira a eliminar o óxido nativo, principalmente.

Baseado no trabalho de Okumura *et al.*[36], utilizamos um processo de limpeza realizado em três etapas. Na primeira etapa, uma solução de HCl 1:4 é utilizada para remover o óxido presente na superfície. Na segunda, a amostra é imersa em H_2O_2 20%, onde o GeO e sub óxidos são oxidados à GeO_2 . O crescimento de GeO_2 dessa etapa também garante uma superfície menos rugosa. Na terceira etapa, a amostra é novamente imersa na solução de HCl. A figura 4 mostra um esquema do processo de limpeza. Tal procedimento é repetido três vezes, para garantir uma superfície livre de óxidos. Após a limpeza ou qualquer outro procedimento, as amostras são colocadas em um dessecador de vidro até posterior análise ou processamento, evitando contato com a umidade do ar.

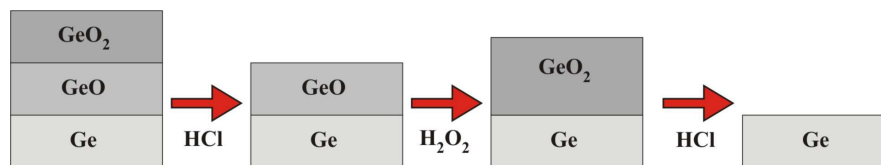


Figura 4 – Esquema do procedimento de limpeza.

A passivação química sulfídrica consiste em ocupar as ligações pendentes da superfície do Ge, criando uma monocamada que deve garantir que a superfície não seja novamente oxidada. Depois de realizada a limpeza, as amostras foram imersas em uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 20%. Foram testadas duas diferentes temperaturas de tratamento: temperatura ambiente e 40°C.

2. Deposição de materiais dielétricos e metálicos [37,38]

No presente trabalho foi utilizada a técnica de deposição de filmes por pulverização catódica, conhecida na literatura por deposição por *sputtering*. É uma técnica muito utilizada para aplicação de revestimentos na indústria automobilística e de ferramentas. Na indústria de semicondutores, pode ser utilizado tanto na etapa de limpeza, onde o material é removido da superfície do sólido (*etching*), quanto na deposição de filmes finos.

O princípio físico da técnica é baseado na incidência de partículas sobre a superfície de um material, com energia suficiente para quebrar ligações e remover átomos de sua superfície. No caso da deposição de filmes, aplica-se uma tensão negativa no alvo (cátodo) e aterra-se o substrato (ânodo). O gás presente na câmara é ionizado, sendo acelerado em direção ao cátodo, provomendo uma colisão no alvo do material a se depositar. Assim, são ejetadas partículas do alvo e são produzidos elétrons secundários. Os elétrons secundários são responsáveis por manter o plasma, através de colisões ionizantes.

O *sputtering* realizado nesse modo não permite a utilização de alvos isolantes ou gases reativos, que tornem o alvo isolante. Além disso, a aplicação de altas voltagens leva ao “não aproveitamento” dos elétrons secundários: a seção de choque de uma colisão ionizante diminui drasticamente, levando a uma taxa de deposição muito baixa.

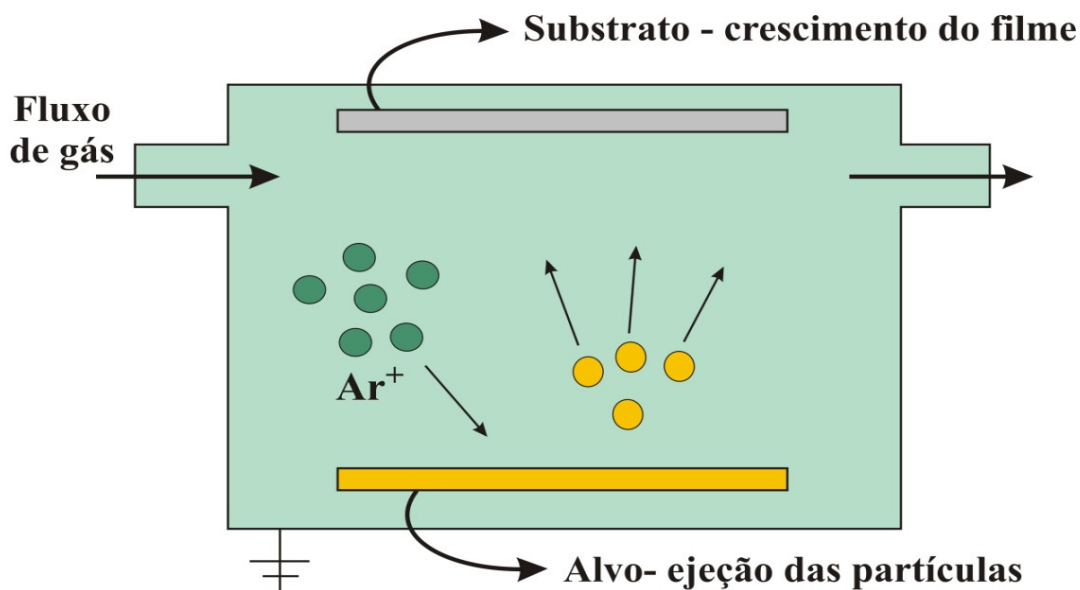


Figura 5 – Ilustração representativa do processo de sputtering

Para realizarmos o processo chamado de *sputtering RF*, temos o substrato aterrado e ligados em série ao alvo um capacitor, um casador de impedância e o gerador de RF. Nesse processo, o cátodo realizará uma inversão elétrica rápida enquanto o ânodo permanece aterrado, durante uma parte de seu ciclo de radiofrequência. A oscilação dos campos no plasma resulta num aumento de mobilidade dos elétrons secundários, os quais chegam aos eletrodos no decorrer de um ciclo. Devido à diferença de áreas entre os dois eletrodos e a presença do capacitor, que não deixa escoar a carga negativa dos elétrons que incidem no alvo, aparece um potencial de autopolarização dc negativo. Então, o alvo passa a atrair os cátions ejetados do plasma por colisões e sofrer *sputtering*. Tal processo permite a utilização de alvos isolantes, bem como permite a deposição em ambientes reativos.

No caso desse trabalho, utilizou-se a configuração *magnetron*. *Magnetron* é o termo empregado para tubos que são historicamente utilizados como fontes de micro-ondas. Tais microondas são geradas através de aplicação de campo magnético e elétrico, acumulando elétrons através da relação de Lorentz ($E \times B$). É através dessa acumulação que “prende-se” os elétrons secundários em uma trajetória de arco próxima ao alvo, levando a produção de um plasma mais denso em voltagens mais baixas, e isso, conseqüentemente, leva ao aumento da taxa de deposição. Além disso, diminui-se a probabilidade de *resputtering*, ou seja, tal arco de elétrons impede que um íon atinja o substrato, causando desgaste de sua superfície.

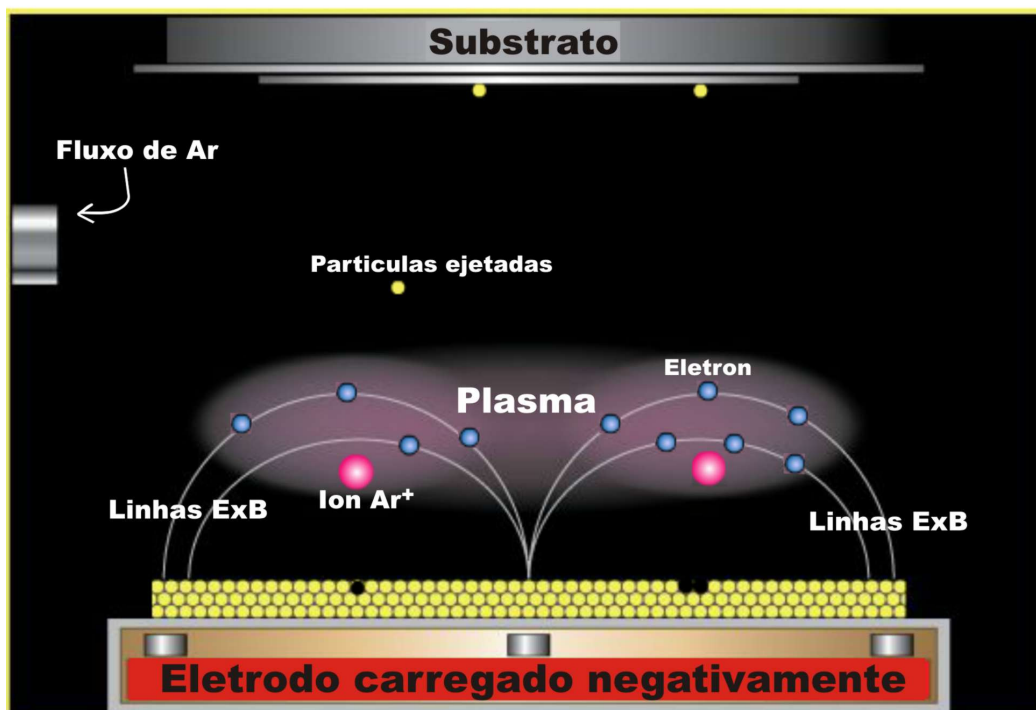


Figura 6 – Esquema do princípio de funcionamento de um magnetron sputtering. Adaptado de [39]

Outra configuração do processo de deposição é a deposição reativa. Tal processo é realizado através de injeção de um fluxo de oxigênio na câmara de deposição, onde as partículas ejetadas (no presente trabalho, o Hf) são oxidadas antes e depois de atingir o substrato. É possível, através de um estudo de parâmetros, depositar filmes estequiométricos de HfO_2 . Essa técnica também evita o *resputering*, pois o fluxo de gás evita que íons de Ar^+ atinjam o substrato.

Para a deposição dos filmes de HfO_2 , foram utilizados os parâmetros de Feijó e Soares [40]. Para determinar o tempo de deposição que correspondesse à espessura desejada, utilizou-se uma balança de quartzo, calibrada para converter a massa depositada em espessura, durante a deposição. A tabela 3 mostra os parâmetros utilizados na deposição dos filmes.

Tabela 3 – Configuração dos parâmetros de deposição. O fluxo de oxigênio e argônio é medido em unidades padrão de centímetro cúbico por minuto (em inglês, sccm). As deposições de Pt não utilizaram fonte pulsada.

Parâmetros	Deposição de 5nm de HfO₂	Deposição de 5nm de Pt	Deposição de 20nm de Pt
Fonte	Pulsada	-	-
Frequência	5 kHz	-	-
Tempo reverso	0.4 μ s	-	-
Potência	100 W	50 W	75 W
Pressão	3mTorr	3mTorr	3mTorr
Fluxo de Ar	20 sccm	20 sccm	20 sccm
Fluxo de O₂	1sccm	-	-
Posição da amostra	35	19	19
Alvo	Hf	Pt	Pt
Tempo de deposição	30 s	1 min 47 s	4 min 10 s

3. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos são realizados com o objetivo de simular etapas do processamento do material na indústria. É recorrente, na indústria, sua utilização após as etapas de deposição de dielétricos e dopagem. Como descrito anteriormente, comprovou-se que o tratamento térmico de O₂ em estruturas MOS de Ge promove melhorias elétricas. Para compreender o papel do O, utilizamos um gás enriquecido no isótopo ¹⁸O. O uso de tal gás permite distinguir átomos incorporados durante o tratamento em atmosfera enriquecida dos átomos já presentes nas amostras ou incorporados do ar (¹⁶O). Essa distinção é possível devido a baixa abundância isotópica natural do ¹⁸O (0,2%). Devido ao alto custo do gás de O₂ enriquecido no isótopo ¹⁸O, utiliza-se um reator de atmosfera estática para realizar os tratamentos, que permite a recuperação do gás utilizado. A figura 7 ilustra tal equipamento. As amostras foram carregadas dentro do tubo de quartzo, através da haste de transferência. A seguir, bombeamos o sistema de modo a obter uma pressão próxima a 10⁻⁷mbar. Manuseando o sistema de válvulas, pressuriza-se o sistema com O₂ para o tratamento. No caso de utilizar ¹⁸O₂, após o tratamento, é possível a recuperação do mesmo através da utilização de zeólitas ativadas e N₂ líquido.

Neste trabalho, foram realizados tratamentos sob uma pressão de 1atm de ¹⁸O₂, sendo testados diferentes tempos e temperaturas de tratamento. A figura 8 apresenta um

esquema experimental. Tais tratamentos foram realizados no forno de atmosfera estática do Laboratório de Traçagem Isotópica do Instituto de Química.

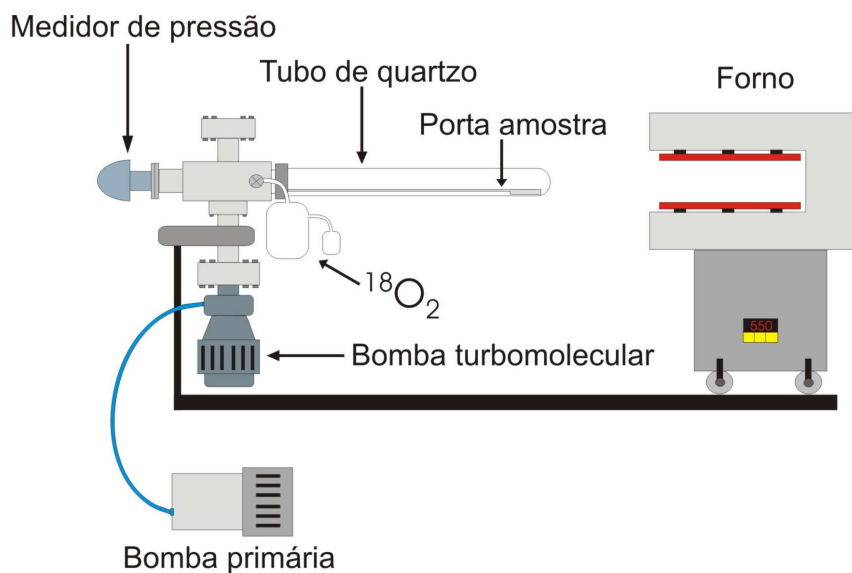


Figura 7 – Esquema do reator de atmosfera estática utilizado.

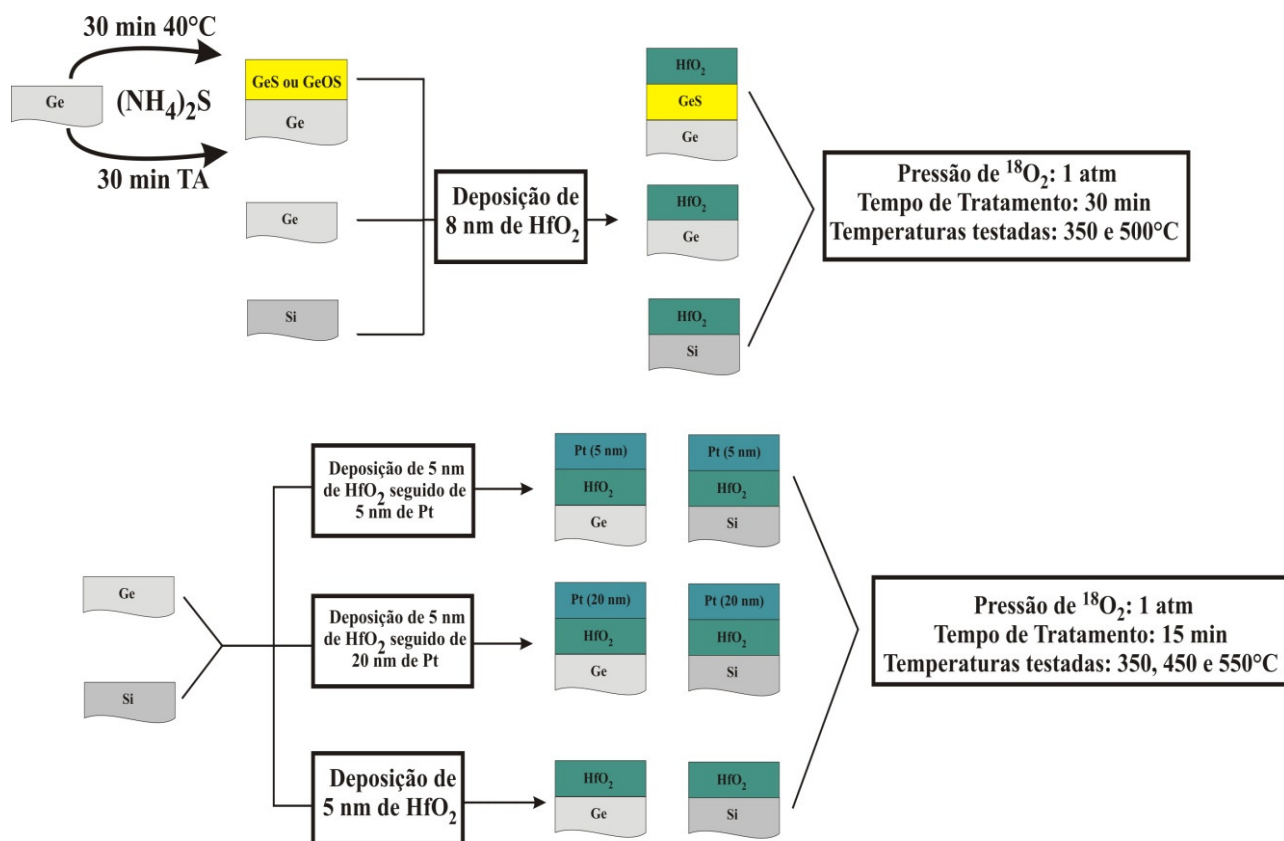


Figura 8 – Esquema ilustrativo do plano de amostras

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir, são descritas as principais técnicas de análise do presente trabalho.

1. Análises por espalhamento de íons [41,42]

Rutherford [43] observou o efeito do espalhamento de íons incidindo um feixe de partículas α sobre uma chapa delgada de ouro. As poucas partículas que se espalhavam eram aquelas que haviam colidido com o núcleo do átomo, demonstrando o quão pequeno era o mesmo.

O espalhamento de íons pode trazer informações quanto à composição do material presente na superfície da amostra. O processo de espalhamento consiste na colisão elástica entre o íon incidente, geralmente He^+ , e o elemento alvo. O esquema de tal processo é representado na figura 9.

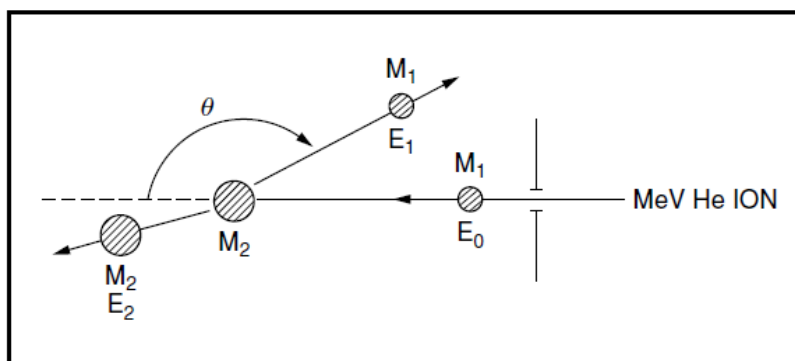


Figura 9 – Esquema geométrico da colisão entre o íon e o alvo. θ é o ângulo de espalhamento. Adaptado de [41].

Segundo a relação de de Broglie, se o potencial de espalhamento variar a distâncias comparáveis ao comprimento de onda das partículas espalhadas, devemos aplicar o formalismo da mecânica ondulatória para descrever o fenômeno. No caso das análises por espalhamento de íons do presente trabalho utilizou-se um feixe de íons de He^+ acelerados a uma energia de 2 MeV. O comprimento de onda associado a tais partículas é de 10^{-4} Å. Para tais partículas, o potencial de espalhamento em uma superfície varia em uma escala maior em relação ao esse comprimento de onda [44]. Dessa forma, a partir das leis de conservação de energia e momentum da mecânica clássica, é possível calcular a energia das partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento:

$$\frac{E_1}{E_0} = K \quad (2)$$

Onde K é o fator cinemático, descrito por:

$$K = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (3)$$

Assim, através do espalhamento de íons podemos identificar os elementos presentes em um alvo. Além disso, podemos determinar a concentração desses elementos e, conhecendo-se a densidade do material, podemos ainda determinar a espessura de filmes. Para tanto, utiliza-se a equação 4:

$$N = \xi \rho_i \Delta x n_0 \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (4)$$

Onde N é o número de íons detectados, ξ a eficiência de detecção, ρ_i é a concentração volumétrica do elemento i na amostra, Δx é a espessura da amostra, n_0 é o número de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detector e $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ é a seção de choque diferencial de espalhamento.

A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão. O seu cálculo depende do potencial utilizado para descrever a interação entre o íon e o elemento alvo. Ela é calculada considerando um potencial coulombiano de interação entre os núcleos incidente e alvo conforme equação abaixo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (5)$$

Onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo, respectivamente, e e é a carga elementar. Essa seção de choque é válida para experimentos conduzidos com íons de altas energias, onde o potencial de Coulomb descreve adequadamente o evento da colisão. Tais experimentos são chamados de Espectrometria de retro espalhamento Rutherford (RBS, em inglês).

A energia das partículas que chegam ao detector corresponde à energia das partículas incidentes subtraída da energia perdida pelas partículas devido a suas interações com a amostra. Essa energia perdida tem duas componentes: uma referente à perda de energia no processo de retro espalhamento e outra referente à perda de energia

ao longo das trajetórias (entrada e saída) das partículas na amostra. A primeira componente é derivada da conservação de energia e momento no processo (elástico) de retro espalhamento, em que parte da energia da partícula incidente é transferida para o átomo-alvo. Essa perda de energia é tanto maior quanto menor a massa do átomo-alvo. A segunda componente da perda de energia é tanto maior quanto maior a profundidade do átomo-alvo, pois quanto maior a profundidade, maior a trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra.

No caso do RBS, sabendo que a área sobre a curva dos sinais do espectro é proporcional ao número de partículas espalhadas pela amostra, é possível, através do uso de um padrão, realizar a seguinte relação matemática:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{Q_A \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A}{Q_B \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_B} \quad (6)$$

Ou seja, a razão entre o número de partículas espalhadas pela amostra A e pela segunda amostra B é igual à razão das densidades superficiais dos elementos presentes nas amostras A e B, ponderadas pela razão de choque de espalhamento dos mesmos.

Quando o experimento é conduzido a baixas energias, a blindagem da carga nuclear pela nuvem eletrônica torna-se relevante, o que torna necessário o uso de potenciais blindados como o da equação 6:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (7)$$

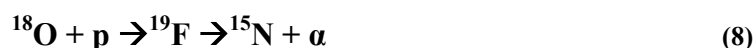
onde $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$ é a função de blindagem. Tal função pode ser calculada por diferentes modelos físicos.

Nessas baixas energias, há uma grande probabilidade de os íons serem neutralizados quando interagem com a amostra. Como só partículas ionizadas são detectadas e somente aquelas espalhadas pelas primeiras camadas atômicas apresentam uma probabilidade razoável de não serem neutralizadas, a técnica torna-se sensível apenas às primeiras monocamadas do material. A fim de aumentar a seletividade, nossos experimentos de LEIS foram realizados com feixes de íons de He^+ , que apresenta alta probabilidade de neutralização em baixas energias.

2. Análises por Reações Nucleares [45,46]

Quando um íon incide sobre um determinado material, com energia suficiente para romper a barreira coulombiana dos núcleos atômicos, ele é capaz de desencadear reações nucleares. Detectando-se as partículas ou a radiação emitida, podemos determinar a quantidade de núcleos pai (átomos de interesse) na amostra.

No presente trabalho, procura-se entender a relação entre os tratamentos térmicos em O₂ e as melhorias elétricas em estruturas do tipo MOS. Para tanto, saber onde há incorporação de O proveniente dos tratamentos pode ser a chave para tal desafio. A reação nuclear do ¹⁸O (equação 8) é bem conhecida e estudada na literatura. Assim, utilizar atmosfera rica em ¹⁸O em tratamentos térmicos para posterior análise por reação nuclear é uma estratégia na determinação do transporte atômico, uma vez que é possível diferenciar o O presente no material daqueles provenientes do tratamento, conforme explicado anteriormente.



Na reação da equação 8, prótons incidem sobre os átomos de ¹⁸O, gerando a espécie ¹⁹F, que decai rapidamente para a espécie ¹⁵N, liberando uma partícula alfa. A figura 10 mostra a seção de choque dessa reação em função da energia do próton.

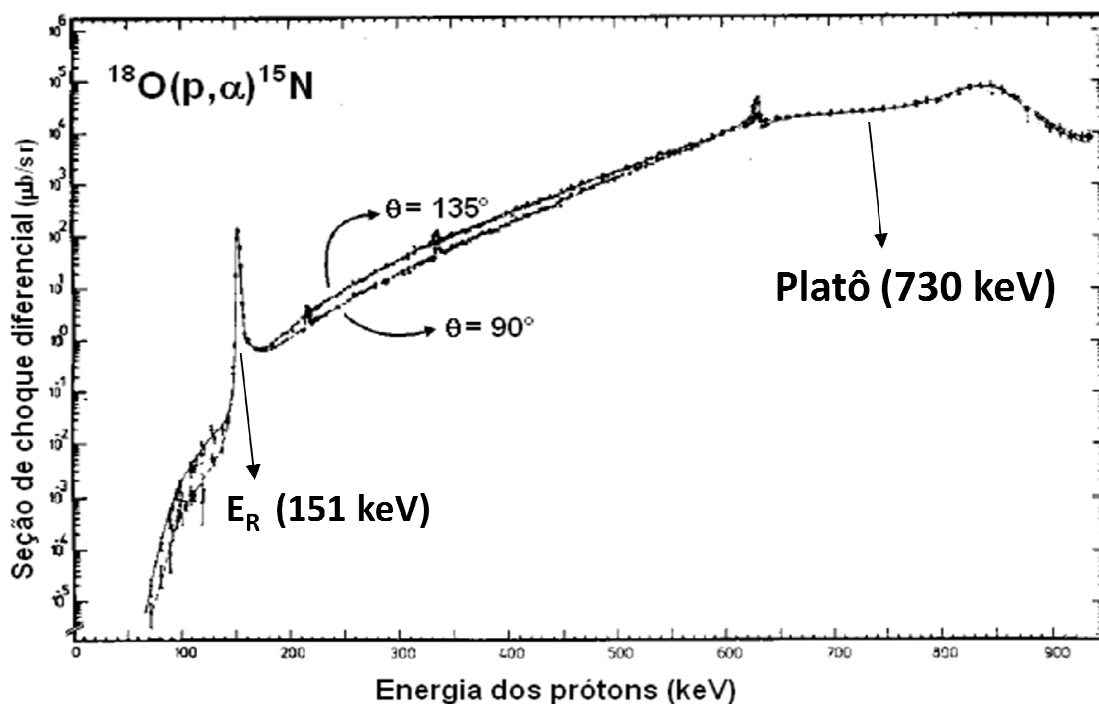


Figura 10 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$.

Podemos observar que a curva de secção de choque apresenta um valor quase constante para o intervalo conhecido como platô (em torno de 730 keV). Nessa região, mesmo que exista perda de energia conforme o próton penetra na amostra, a secção de choque será praticamente constante. Assim, utilizando essa energia para o feixe de prótons, podemos determinar a concentração total de oxigênio presente na amostra, uma vez que a probabilidade da reação nuclear ocorrer é constante ao longo do filme de óxido. A esta técnica é dado o nome de análise por reação nuclear (em inglês, NRA).

Logo, sabendo que, a 730 keV, a secção de choque diferencial ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) é a mesma para quaisquer filmes finos, utiliza-se um padrão de Si^{18}O_2 , de quantidade e espessura conhecida. Assim, similarmente ao RBS, a área sob a curva é proporcional o número de partículas alfa emitida pela amostra. Assim, a mesma relação apresentada na equação 7 é válida para determinar a quantidade de ^{18}O presente nos filmes. Abaixo, as condições de análise utilizadas:

Tabela 4 – Condições de análise utilizadas para reações nucleares não ressonantes.

Parâmetros	Valores
Energia dos prótons	730 keV
Corrente do feixe	24 nA
Ângulo do detector	150°
Tensão no detector	50 V
Espessura do Mylar®*	10 µm
Fenda	2.5

* Mylar® é um filme que impede que os prótons retro-espalhados cheguem ao detector.

Diferentemente do NRA, a perfilometria por reação nuclear (em inglês, NRP) utiliza a energia de ressonância (ER= 151 KeV) como energia do próton incidente. Observando novamente a figura 10, vemos que existe um pico de secção de choque diferencial na energia de 151 keV. A secção de choque para energias menores que a da ressonância diminui imensamente. Assim, analisam-se apenas as primeiras camadas do material onde a secção de choque é alta. Para a análise de regiões mais profundas na amostra, aumenta-se a energia do feixe incidente de tal forma que a energia da ressonância será atingida no interior da amostra analisada, uma vez que o próton perde energia conforme

penetra na amostra. Aumentando-se a energia do feixe progressivamente, podemos traçar um perfil da quantidade de oxigênio na amostra.

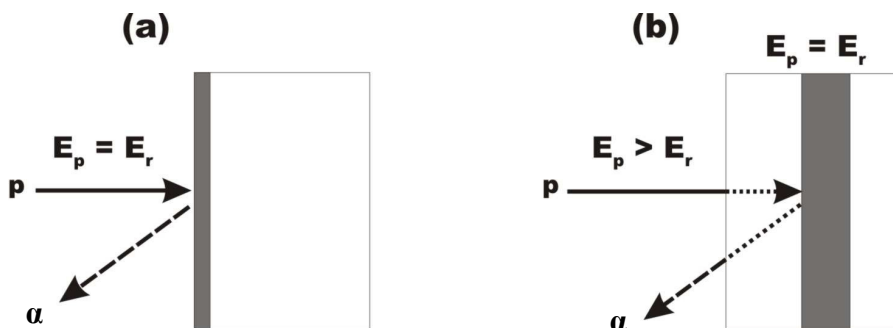


Figura 11 – Esquema da técnica de NRP. Em (a), incidiu-se prótons com energia igual à energia de ressonância, analisando-se assim, as primeiras camadas do material. Em (b), a energia do próton é maior que a de ressonância. Ao penetrar no material o próton perde energia, até atingir a energia de ressonância, analisando-se uma camada mais profunda do material.

O rendimento de partículas alfa, isto é, o numero de produtos detectados em função da energia do feixe, $N(E_0)$ é dado pela equação 9:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \int_0^{\infty} n_{NR}(E) C(x) g_{E_0}(E; x) dE dx \quad (9)$$

Onde:

n_0 é o numero de prótons incidentes;

Ω é o ângulo solido de detecção;

ξ é a eficiência de detecção;

σ_{NR} é a curva de seção de choque da reação nuclear;

$C(x)$ é o perfil de concentração do elemento de interesse;

$G_{E_0}(E; x)$ é a densidade de probabilidade de encontrar um próton de energia nominal E_0 em uma profundidade x com a energia E , isto é, a probabilidade de uma partícula incidente produzir um evento que venha a ser detectado.

Quando as espessuras são pequenas, isto é, enquanto a aproximação de pequenas energias é válida, podemos reescrever a equação 9, conforme mostrada na equação 10:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \sigma_{NR} * h(E) * \int_0^{\infty} C(x) g(\Delta E; x) dx \quad (10)$$

Onde o símbolo $*$ representa a operação de convolução de duas funções e $h(E)$ é uma função gaussiana (função instrumental), que leva em consideração dois fatores: a dispersão intrínseca do feixe e o alargamento Doppler. Tais efeitos resultam no alargamento da distribuição de energia do feixe em 100 eV.

Sendo $N(E)$ a grandeza experimental medida, ou seja, a curva de excitação, e as constantes n_0 , Ω e ξ determinadas pela medida de um padrão, o último parâmetro desconhecido na determinação de $C(x)$ é o $g(E;x)$. Esse termo carrega toda a informação sobre a perda de energia dos prótons na amostra e é calculado a partir da teoria estocástica de perda de energia. Para este trabalho, utilizou-se o programa FLATUS, que utiliza o processo de definir um perfil de concentração e comparar a curva de excitação teórica gerada com a curva de excitação experimental. Nas condições experimentais utilizadas, alcança-se uma resolução em profundidade em torno de 0,7 nm próximo à superfície da amostra.

3. Análises por Raios X

Ao incidirmos raios x sobre um material, fenômenos como absorção, emissão de fotoelétrons, reflexão e difração podem ocorrer, dependendo da energia e características do mesmo. No presente trabalho, realizaram-se as seguintes análises: Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X (em inglês XPS) e de Reflectometria de Raios X (em inglês, XRR).

(a) Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X [47,48]

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x (em inglês, XPS) segue o princípio fotoelétrico: quando se incide um fóton com certa energia sobre a amostra, excitamos os elétrons, que podem ser emitidos do material. Tal princípio foi proposto por Einstein, em 1905, em decorrência dos experimentos de Hertz, anos antes. Einstein, então, percebe que a energia cinética do elétron (E_C) emitido é igual à energia incidente ($h\nu$) menos a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo (E_L), ou seja:

$$E_C = h\nu - E_L - \varphi \quad (11)$$

Foi inserido, na equação 11, a função trabalho (φ). A função trabalho é a barreira de potencial que o elétron deve vencer para abandonar o material, ou seja, a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo. Como a amostra é aterrada ao aparelho, a dependência será relativa apenas à função trabalho do espectrômetro.

Irradiando a amostra com fótons de energia conhecida e determinando a energia cinética do elétron emitido, podemos determinar a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo. Essas energias de ligação, para determinadas camadas mais próximas

ao núcleo, são características para cada elemento. Dessa forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitido, podem-se identificar os elementos presentes na amostra.

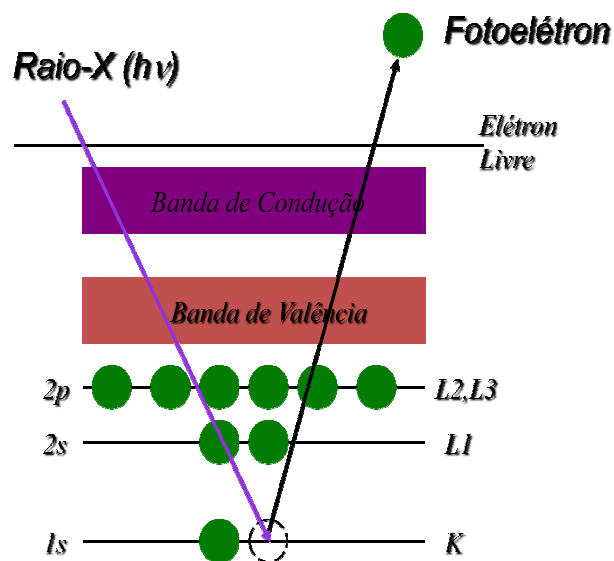


Figura 12– Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de [47].

Para analisar os dados de um espectro de XPS, devemos estar atentos para os fenômenos de deslocamento químico, acoplamento spin-órbita, shake-up e sinais satélites.

O deslocamento químico acontece quando um átomo mais eletronegativo está ligado ao elemento de interesse. Observamos uma diminuição do efeito de blindagem eletrônica, ou seja, um aumento da energia de ligação. É graças a esse efeito que podemos diferenciar espécies oxidadas e caracterizar o ambiente químico.

Quando realizamos a análise, arrancamos os elétrons dos orbitais mais internos, que podem gerar estados finais com orbitais de configuração aberta. Sabemos da mecânica quântica que o momento magnético de spin pode acoplar com o momento angular do orbital e que, quando isso acontece, geramos dois estados de energias distintas, ou seja, teremos dois sinais de um mesmo elemento, que apresentaram uma relação de área proporcional à razão das degenerescências observadas. Tal desdobramento do sinal é conhecido como acoplamento spin-órbita.

O shake-up se dá quando o elétron emitido transmite parte de sua energia cinética para promover outras transições eletrônicas (ex: $\pi \rightarrow \pi^*$), alterando sua energia cinética.

Já os sinais satélites são decorrentes da emissão de radiação pela fonte com energias diferentes ao pico mais intenso de radiação utilizado. No caso de ânodos de Al, por

exemplo, além da radiação $K\alpha$ também é emitida (com menor intensidade) a radiação $K\beta$, a qual dá origem a sinais satélites.

Além desses fenômenos, devemos estar atentos para os efeitos do livre caminho médio dos elétrons e da geometria da análise.

Os raios-x penetram alguns micrometros na amostra. O livre caminho médio inelástico dos elétrons na matéria (λ) é da ordem de um nanômetro. Tal fato resulta na sensibilidade da técnica apenas às primeiras camadas do material. A lei de Beer, após uma pequena modificação, relaciona a variação da intensidade dos fotoelétrons em função da profundidade.

$$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos\theta)} \quad (12)$$

Onde I_0 é a intensidade do fotoelétron, I a intensidade do fotoelétron após percorrido uma profundidade d na amostra e θ o ângulo entre a direção de detecção e a normal à superfície da amostra. Usualmente, consideramos que a profundidade de análise (quando $\theta = 0$) é 3λ . Tal profundidade corresponde a 95% do sinal observado.

Porém, para uma mesma geometria de análise, podemos ter diferentes λ , dependendo da energia do fotoelétron. Abaixo, temos a curva universal do livre caminho médio dos fotoelétrons (figura 13). Como podemos ver, λ varia com a E_C do fotoelétron. Sabemos da equação 11 que quanto maior a E_L menor a E_C dos fotoelétrons. Logo, temos que λ é menor para elétrons oriundos dos orbitais mais internos (alta E_L), ou seja, os fotoelétrons desses orbitais são mais sensíveis à superfície do material. No caso inverso, os fotoelétrons oriundos de orbitais mais externos (baixa E_L) terão E_C maior, levando a um maior λ , o que permite que os fotoelétrons desse orbital sejam obtidos de uma camada um pouco mais profunda.

A análise de XPS pode ser conduzida através de diferentes ângulos θ , o que pode maximizar a profundidade da análise ou torná-la sensível à superfície (figura 14).

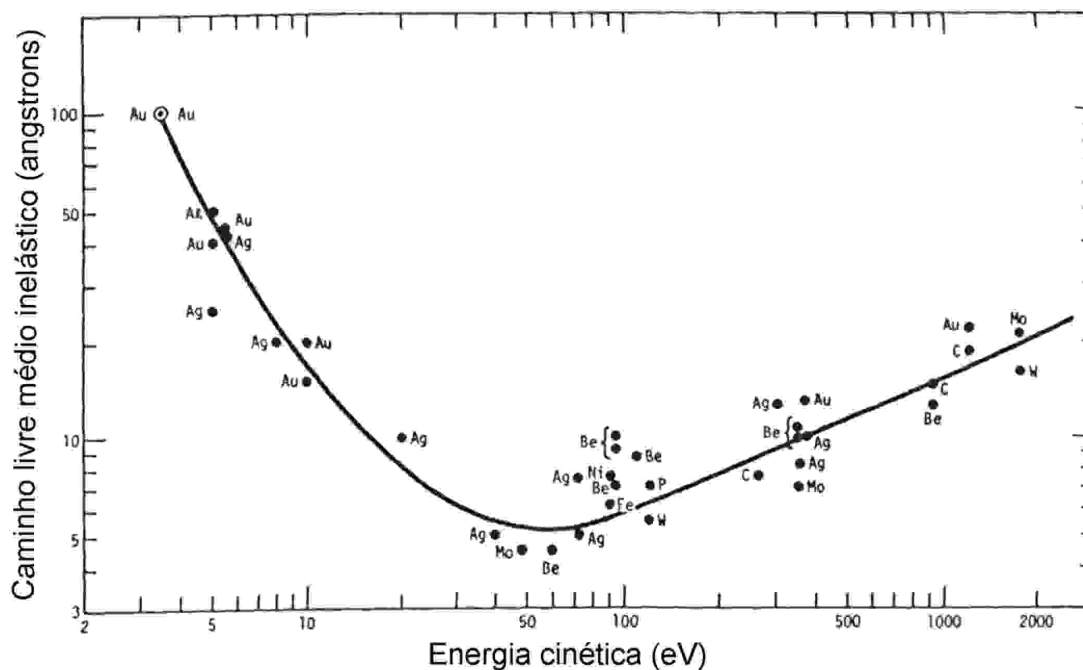


Figura 13– Curva universal do livre caminho médio dos elétrons.

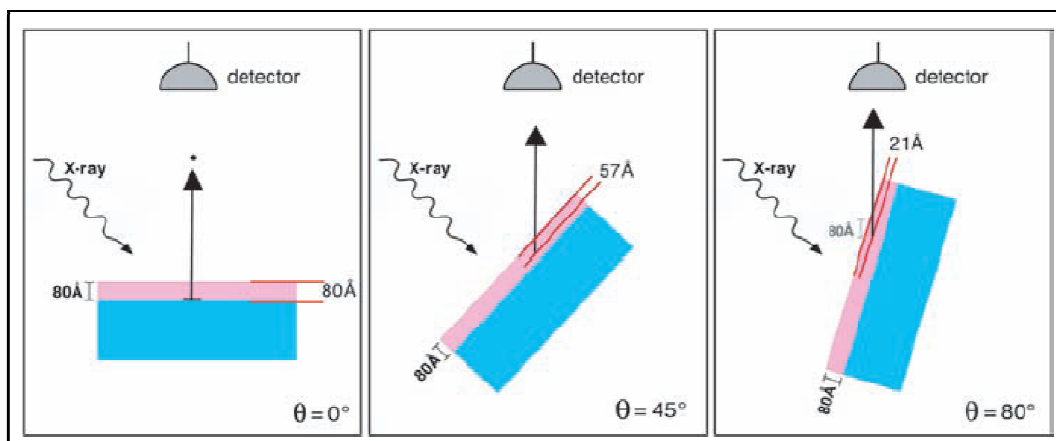


Figura 14 – Relação entre a profundidade e a geometria da análise. Nos extremos, temos a profundidade máxima, quando $\theta = 0^\circ$, e a profundidade mínima, quando $\theta = 80^\circ$. Adaptado de [48].

Visto esses fenômenos e efeitos, passamos para a instrumentação da análise. A técnica de XPS deve ser realizada em uma câmara de ultra alto vácuo, o que aumenta o livre caminho médio dos elétrons e fótons, além de evitar a contaminação e modificação da superfície da amostra.

Os raios x são gerados acelerando-se elétrons contra um ânodo metálico, causando transições eletrônicas nos átomos do anodo, levando a emissões de raios x. Este ânodo deve ser escolhido de acordo com as características de sua emissão: a energia do fóton emitido deve ser suficientemente alta para arrancar os elétrons mais próximos do

núcleo. Além disso, a largura de linha do espectro de emissão do anodo deve ser estreita o suficiente (cerca de 1 eV), para que a distinção dos estados químicos dos elementos presentes na amostra seja possível. No presente trabalho, foi utilizada a emissão $K\alpha$ do Al a qual possui uma energia de 1486,6 eV e uma largura de linha de 0,85 eV.

Definida a fonte de raios x, passamos para o sistema de detecção. O sistema de detecção é dividido em três componentes: as lentes, o analisador hemisférico e o detector. As lentes são responsáveis por coletar os fotoelétrons, retardando-os ou acelerando-os. Esses fotoelétrons irão passar pelo analisador hemisférico (CHA – Concentric Hemispherical Analyser, da empresa alemã Omicron – modelo EA125 SPHERA), que consiste em duas calotas concêntricas que produzem um campo elétrico, a partir da diferença de potencial estabelecida entre elas. Assim, é possível selecionar os fotoelétrons de acordo com a energia de interesse, definindo-se a energia de passagem. Dessa forma, seleciona-se a energia dos fotoelétrons que chegarão ao detector. Varrendo-se tal energia construímos o espectro.

Na tabela 5, são listados os parâmetros utilizados nas análises do presente trabalho. O modo de operação CAE (*Constant analyser energy*) permite fixar a energia de passagem, onde foram utilizados diferentes valores para a aquisição da varredura ampla (50 eV) e para as regiões específicas (10 eV).

Tabela 5– Parâmetros utilizados nas análises de XPS

Parâmetros	Valores
Função trabalho	4,5 eV
Abertura	3
Saída da Fenda	5x11mm
Anodo	Al $K\alpha$ (1486.6 eV)
CAE	10.0 ou 50.0 eV

(b) Reflectometria de Raios-X [49,50,51]

A reflectometria é uma técnica que consiste em medir o padrão de refletividade de um material. As características de uma camada depositada sobre a superfície de um material, como densidade, rugosidade e espessura, podem ser determinadas por essa técnica. O perfil de refletividade mostra a resposta do material à reflexão especular,

onde o efeito de espalhamento depende da mudança da densidade de elétrons na interface e não da natureza periódica da densidade eletrônica, como no caso de cristais.

O padrão de refletividade é construído graficando a intensidade em função do ângulo de incidência dos raios-X, em relação à superfície. Assume-se que esse ângulo é igual ao ângulo de detecção (figura 15).

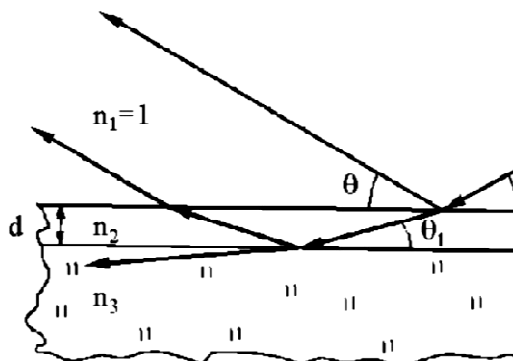


Figura 15 – Esquema geométrico da refração e reflexão em um sólido. Adaptado de [50].

Como mostra a figura acima, o raio incidente pode ser refletido ou refratado. A condição para a reflexão é dada pela Lei de Snell:

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad (13)$$

Onde n_1 e n_2 são os índices de refração, θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e difração, respectivamente. O ângulo crítico de reflexão corresponde à geometria onde há o máximo de reflexão (no reflectograma, tal valor é determinado pela primeira queda de intensidade, normalmente próximo a 0.4°). A partir desse ângulo, o feixe incidente passa a ser refratado. O índice de refração é dado por:

$$n = \delta - i\beta \quad (14)$$

Sendo δ e β parâmetros que definem a dispersão e absorção do feixe de Raios-X incidente, e são dados por:

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} (Z_i + f') \text{ e } \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{A_i} (f'') \quad (15)$$

Onde r_0 é o raio clássico de um elétron, N_A é a constante de Avogadro, ρ é a densidade do elemento i , com número atômico Z_i e peso atômico A_i . f' e f'' são os fatores de dispersão anômala, referentes à reflexão e absorção, respectivamente. Na condição de reflexão total, $\beta \ll \delta$, e logo, temos que o $\theta_c = \sqrt{2\delta}$.

O sinal de intensidade da medida depende do coeficiente de reflexão (r). Tal coeficiente é dependente da espessura do material e do vetor de onda perpendicular à

superfície, onde se insere os termos δ e β (relacionam-se com a densidade, equação 15). O coeficiente de reflexão depende da rugosidade do material, que está presente na aproximação de Born para o coeficiente de reflexão das camadas (sendo a média do desvio da posição da interface em relação à posição ideal). Esses parâmetros são calculados por meio de simulações, que utilizam o modelo proposto por Parratt [52].

Abaixo, temos o exemplo de um reflectograma, no qual se mostra como os parâmetros (densidade, rugosidade e espessura) alteram o padrão de refletividade. As análises de XRR foram realizadas em um equipamento PANalytical X'Pert³ Powder, utilizando como fonte de radiação Cu-K α .

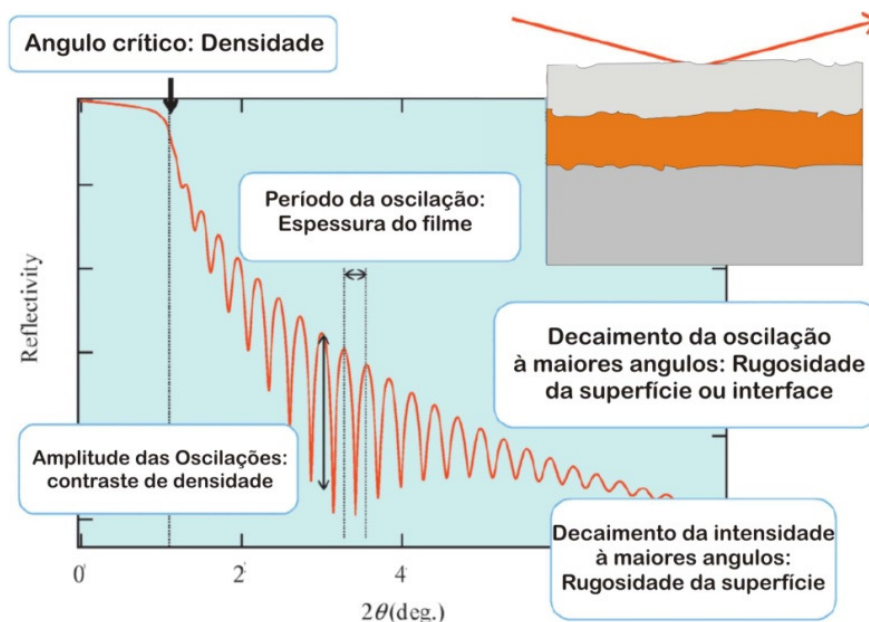


Figura 16 – Exemplo hipotético de reflectograma e as variáveis que alteram o padrão de refletividade. Adaptado de [51]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho consiste em duas partes: i) passivação química do Ge e estabilidade térmica de estruturas dielétrico/Ge e ii) influência do eletrodo metálico no processamento de estruturas MOS de Ge. Na primeira parte, é investigada a passivação da superfície de monocristais de Ge através da incorporação de enxofre por via úmida. Serão investigadas as características das interfaces formadas durante a deposição de filmes dielétricos bem como a estabilidade das estruturas resultantes a tratamentos térmicos. Na segunda parte, a influência do metal utilizado para a formação do eletrodo de porta será investigada, mais especificamente seu papel na formação de espécies reativas durante o recozimento da estrutura.

1. Passivação química do Ge e estabilidade térmica de estruturas dielétrico/Ge

Visando a investigar a incorporação de enxofre na superfície do Ge por via úmida com soluções aquosas de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, foram utilizadas as técnicas de XPS e LEIS. A figura 17 mostra os resultados obtidos para a amostra após o processo de limpeza com HCl e as mesmas amostras após imersão em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. O espectro da amostra limpa em HCl apresenta componentes com energias de ligação de 33.2, 32.0 e 29.9 eV (figura 16). O valor de 29.9 eV corresponde ao Ge^0 enquanto os outros dois valores correspondem a óxidos de Ge. Tais resultados são similares aos obtidos em superfície de Ge (111) [53]. Já nas amostras tratadas em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, observamos duas componentes com energias de ligação maiores que 29.9 eV. A atribuição de ligações específicas para cada uma dessas componentes não é trivial, pois o deslocamento químico das ligações de compostos GeO e GeS possuem valores próximos [26,54]. Além disso, juntamente com GeO e GeS, é possível a formação de estruturas de GeOS na superfície [55]. A utilização de radiação síncrotron permitiria a obtenção de espectros com maior resolução em energia (conforme obtido na referencia [56]) além da possibilidade de tornar a análise mais sensível à superfície, aumentando a intensidade relativa às espécies oxidadas.

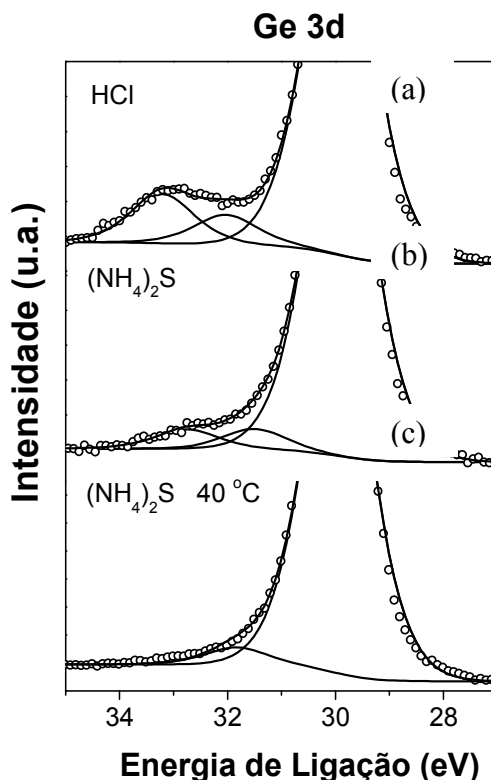


Figura 17 – Espectros de XPS na região do Ge 3d de amostras submetidas à limpeza em HCl (a) e submetidas a passivação em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à temperatura ambiente (b) e a 40°C (c). Os pontos representam os dados experimentais e a curva sólida as componentes simuladas e suas respectivas somas.

A presença de S nas amostras foi também observada a partir do espectro da técnica de LEIS (figura 18). Podemos observar que O e S, estão presentes na superfície do material após o tratamento em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. A oxidação do Ge pode ser resultado da exposição ao ar da amostra quando a mesma é transportada até a câmara de vácuo do equipamento de análise de superfícies. De qualquer forma, a passivação sulfídrica leva à diminuição da intensidade das componentes de mais alta energia no espectro de XPS (figura 16), o que significa uma superfície com menor presença de óxidos. Como a amostra tratada a 40°C apresentou apenas uma componente de fraca intensidade, além do sinal do substrato, podemos afirmar que esse tratamento em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 40°C é eficiente na incorporação de S na superfície (figura 18) e aumenta a estabilidade ao ar (figura 17). Também é possível que o tratamento auxilie na remoção de óxidos de Ge. Além disso, a contaminação de Na observada na amostra limpa em HCl foi removida após o tratamento em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

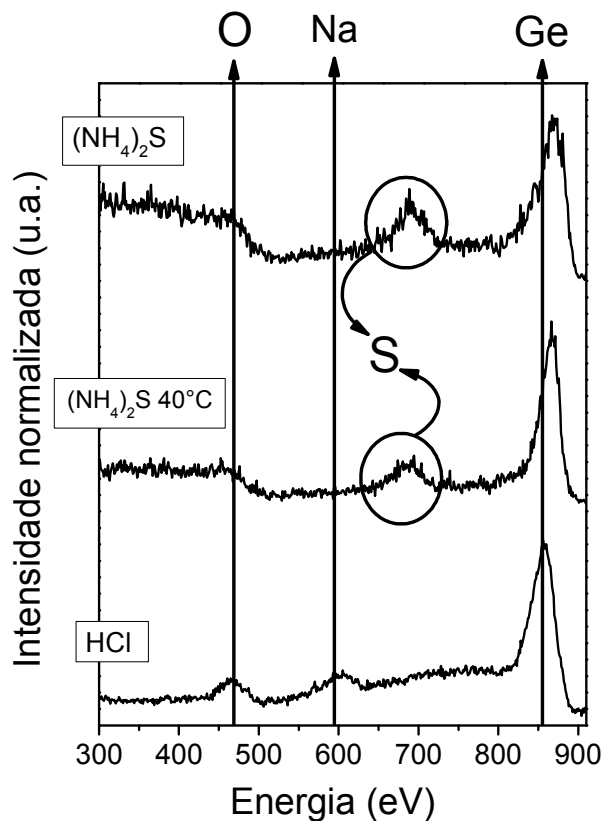


Figura 18 – Espectros de LEIS, normalizados pela intensidade do pico do Ge, das amostras tratadas em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à temperatura ambiente e 40°C e da amostra limpa em HCl (de cima para baixo, respectivamente).

Determinada a melhor temperatura da passivação sulfídrica, prepararam-se estruturas dielétrico/Ge. Para tanto, foram depositados 8 nm de HfO_2 sobre amostras de Si e Ge. No caso do Ge, foram preparadas amostras com e sem a etapa de passivação com S. Tais amostras foram nomeadas como HfO_2/Si , HfO_2/Ge e $\text{HfO}_2/\text{S}/\text{Ge}$.

O ambiente químico do Hf no filme depositado sobre os diferentes substratos foi analisado pela técnica de XPS. A figura 19 apresenta o espectro de XPS na região do Hf 4f obtido para as amostras, logo após a deposição. O pico do Hf 4f foi simulado utilizando-se duas curvas para descrever uma única componente, resultado do acoplamento spin-órbita. A curva correspondente ao subnível Hf $4f_{7/2}$ de todas as amostras foi centrada em 17.5 eV, correspondendo ao HfO_2 [57,58].

A técnica de XPS é uma técnica de superfície, analisando apenas os primeiros 3 nm do material. Com o intuito de observar a interface dielétrico/semicondutor, foi utilizado um feixe de Ar^+ para desbastar a superfície do material e analisar tal região. O espectro realizado após o desbaste é apresentado na figura 19 (à direita). Novas componentes, em

mais baixa energia de ligação, são observadas. Para as amostras de Si, tais componentes podem ser atribuídas à formação de silicetos [59] e outros compostos de Hf deficientes em O [56]. No caso das amostras de Ge, as componentes observadas podem ser relacionadas com a formação de germanatos. Deposições menos agressivas podem evitar a formação desses compostos, como a técnica de deposição por camada atômica (atomic layer deposition, ALD). Porém, a formação de germanatos de háfnio foi observada em estruturas do tipo $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2/\text{Ge}$, preparadas por ALD e analisadas por espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução, utilizando radiação síncrotron [56].

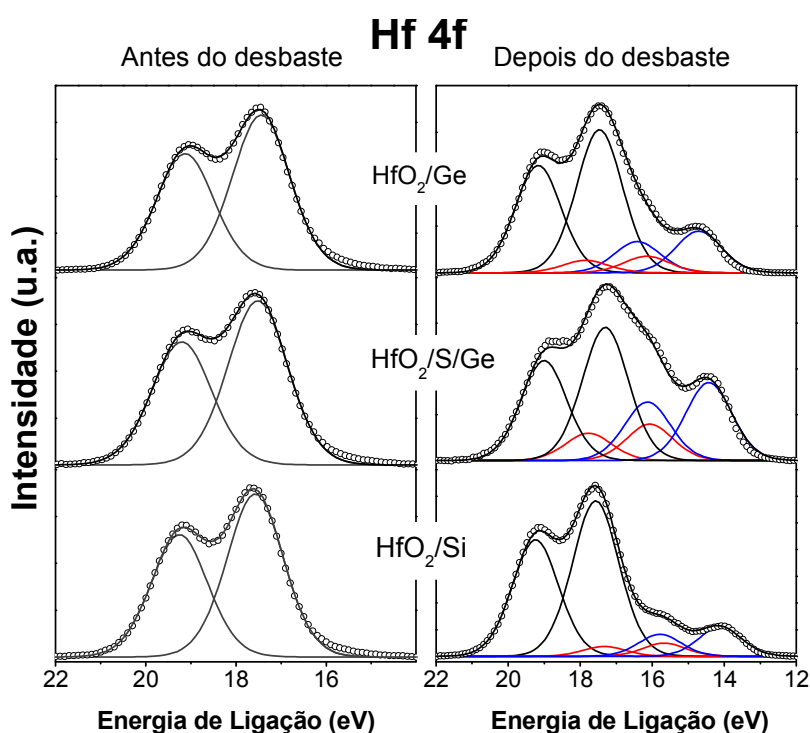


Figura 19 – À esquerda: Espectros de XPS na região do Hf 4f correspondentes às amostras HfO_2/Ge (topo), $\text{HfO}_2/\text{S}/\text{Ge}$ (meio) e HfO_2/Si (abaixo) logo após a deposição. À direita, espectros correspondentes às amostras HfO_2/Ge (topo), $\text{HfO}_2/\text{S}/\text{Ge}$ (meio) e HfO_2/Si (abaixo) após o desbaste com feixe de Ar^+ . Os pontos representam os dados experimentais e a curva sólida às componentes simuladas e suas respectivas somas.

A figura 20 apresenta as curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras de Ge e Si tratadas a 350 e 500°C. O perfil de concentração de ^{18}O , obtido a partir da simulação dos dados experimentais são apresentados à direita, na mesma figura. Independente do substrato, os perfis de concentração de ^{18}O das amostras tratadas a 350°C foram similares: a incorporação se deu nos primeiros nanômetros da superfície do dielétrico.

A 500°C, observa-se uma grande diferença: ^{18}O é incorporado ao longo de todo o filme. Além disso, tal incorporação chega a 60% da concentração de O do filme de HfO_2 estequiométrico, independente do material do substrato.

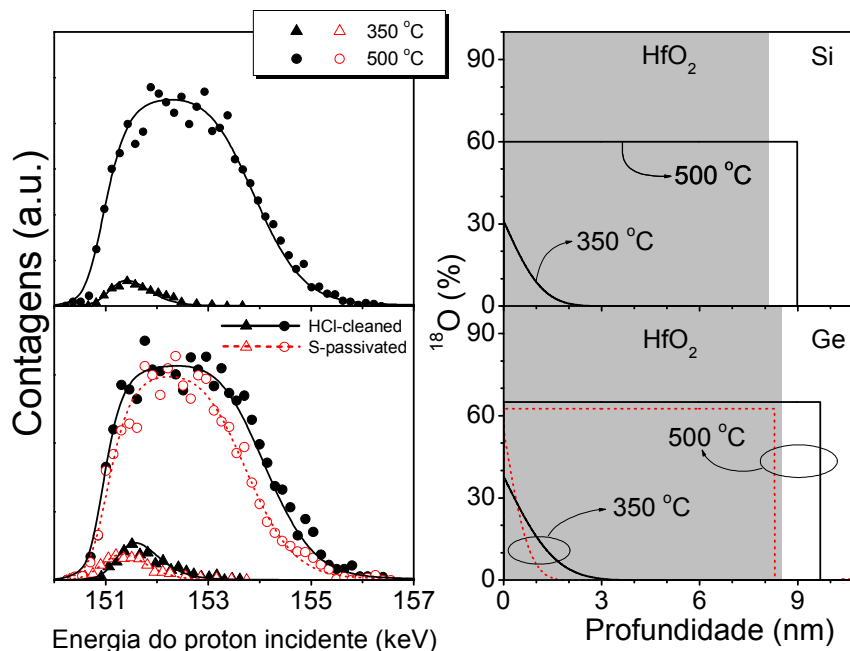


Figura 20 – A esquerda, curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras preparadas sobre Si (topo) e Ge (abaixo). Os símbolos são referentes aos dados experimentais e as linhas referem-se às simulações. À direita, os perfis de concentração de ^{18}O obtidos a partir das simulações das amostras de Si (topo) e Ge (abaixo).

O substrato semiconductor não parece desempenhar qualquer papel na incorporação de ^{18}O no interior do dielétrico. As duas amostras, HfO_2/Ge e HfO_2/Si , incorporam ^{18}O em regiões mais profundas que a interface original, observada nas amostras nomeadas como $\text{Hf}^{18}\text{O}_2/\text{Ge}$ e $\text{Hf}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$. Tais amostras foram preparadas utilizando-se $^{18}\text{O}_2$ no processo de deposição por *sputtering*, servindo assim de referência para a determinação da escala de profundidade e concentração, uma vez que elas representam o filme como depositado sem nenhum tratamento térmico adicional.

O comportamento da amostra HfO_2/Ge é diferente daquele observado para a amostra $\text{HfO}_2/\text{Si}/\text{Ge}$. Nessa última, ^{18}O é observado até uma profundidade correspondente à interface original. No caso da amostra HfO_2/Ge , ^{18}O é incorporado em profundidades maiores. Essa observação evidencia que o tratamento em $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ diminui a incorporação de ^{18}O na região de interface HfO_2/Ge . A maior incorporação de ^{18}O observada para a amostra sem S corresponde à formação de uma camada de GeO_2 interfacial a qual pode alterar a capacitância final da estrutura.

O aumento da estabilidade da amostra $\text{HfO}_2/\text{S}/\text{Ge}$ pode ser explicado a partir da formação de uma barreira à difusão de espécies oxidantes na interface dielétrico/semicondutor, resultado da incorporação de S. Tal barreira impediria que as espécies oxidantes alcançassem a interface e ali fossem incorporadas. Porém, Y. Lee *et al.* [28] observaram a dessorção de S de substratos de Ge durante a deposição de HfO_2 em temperatura menores do que as usadas em nossos tratamentos ($\sim 320^\circ\text{C}$). Além disso, a conversão gradual de Ge-S em Ge-O é termodinamicamente favorável, devido à alta estabilidade da ligação Ge-O [28]. Logo, o aumento da estabilidade está relacionado com a passivação sulfídrica, porém não necessariamente está relacionado com a formação de uma barreira de difusão.

Kita et al. [60] mostraram que, durante tratamentos térmicos, a dessorção de GeO de estruturas de GeO_2/Ge é promovida principalmente pela reação de GeO_2 com Ge na interface. As vacâncias de O oriundas de tal reação difundem através do GeO_2 até a superfície, promovendo, então a dessorção do GeO [14]. Durante o tratamento, essas vacâncias tornam-se sítios de incorporação para o oxigênio, como demonstrado em estudos de marcação isotópica [13]. Neste trabalho, podemos supor que os óxidos de germânio interfaciais em contato com o substrato geram vacâncias de O durante o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Podemos, então, inferir que a passivação sulfídrica reduz a quantidade de óxidos interfaciais, reduzindo assim a incorporação de ^{18}O na região interfacial (figura 20). Essa suposição é ratificada quando olhamos para o espectro de XPS da figura 17. Esse resultado mostra que o tratamento reduz a quantidade de óxidos e sub óxidos da superfície do Ge. Para confirmar o papel desempenhado pelo S, uma camada de óxido de germânio interfacial foi intencionalmente crescida. Para tanto, oxidou-se termicamente o substrato de Ge, obtendo-se uma camada de 3 nm de GeO_2 sobre a qual foi depositado o filme de HfO_2 . A estrutura resultante foi tratada nas mesmas condições das amostras da figura 20. A figura 21 mostra os resultados de NRP obtidos para essas amostras.

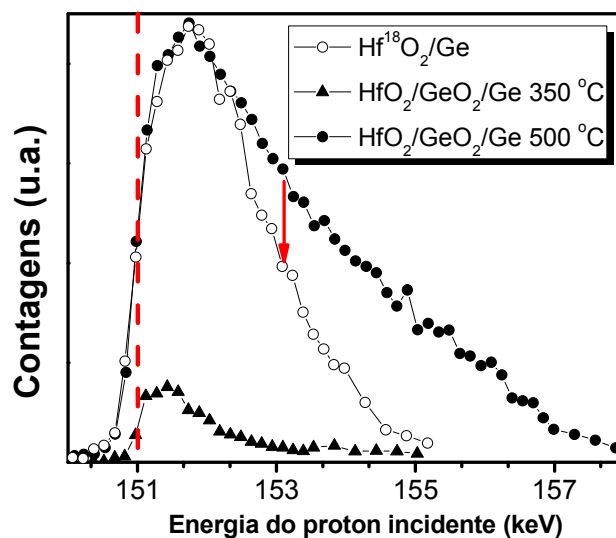


Figura 21 – Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. A curva representada por círculos vazios é referente à amostra de referência, preparada a partir da deposição de Hf_{18}O_2 sobre Ge. Já a curva representada por símbolos preenchidos é referente a amostras de $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ (Ge foi previamente oxidado em O_2 por 2h à 550°C). A estimativa da interface HfO_2/Ge e da superfície do HfO_2 , em energia, está indicada pela flecha vermelha e linha tracejada, respectivamente.

Sabendo que o número de partículas alfa detectadas é proporcional a concentração de ^{18}O e que a profundidade da amostra e a energia do próton incidente também são proporcionais, podemos dizer que a curva de excitação é correspondente a uma curva de concentração versus profundidade (aplicando-se as funções instrumentais e de perda de energia do próton). Assim, podemos dizer que a altura da curva da amostra de referência ($\text{Hf}^{18}\text{O}_2/\text{Ge}$) corresponde a concentração de ^{18}O num filme estequiométrico de HfO_2 .

A curva de excitação da amostra tratada a 350°C é similar às demais amostras: ^{18}O é incorporada nos primeiros nanômetros do filme dielétrico. Já a 500°C , ^{18}O é incorporado além da interface $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2$ original, evidenciando que a presença de GeO_2 promove uma maior incorporação na interface. Além disso, ^{18}O é incorporado em toda a extensão do HfO_2 . Diferentemente das amostras sem GeO_2 interfacial, a concentração de ^{18}O no filme dielétrico é próxima à concentração de O do filme de HfO_2 . Tal observação é provavelmente resultado da incorporação de GeO pelo filme de HfO_2 , intermediado pela reação que ocorre na interface GeO_2/Ge [16].

Assim, podemos concluir que a passivação sulfídrica auxilia na limpeza e remoção de óxidos e subóxidos de Ge, incorporando S na superfície. Tal incorporação garante

maior resistência a tratamentos térmicos. Também ficou evidente que a camada interfacial de GeO₂ aumenta a incorporação de O na estrutura dielétrico/semicondutor.

2. Influência do eletrodo de porta na formação de estruturas MOS sobre Ge

Henkel *et al.* [33] caracterizaram eletricamente estruturas MOS Pt/ZrO₂/Ge, demonstrando que tratamentos térmicos de O₂ reduzem a densidade de defeitos eletricamente ativos localizados na interface dielétrico/Ge. Além disso, também foi demonstrada a influência da espessura do eletrodo de Pt nesse processo de passivação. Outros trabalhos mostraram a influência do tratamento em O₂ na redução de valores de D_{it} e a diminuição de carga fixa sem degradação do EOT [34,35]. Em todos esses trabalhos, foram apenas demonstradas as melhorias elétricas obtidas pela utilização de um eletrodo de porta de Pt, não sendo investigadas as alterações físico-químicas relacionadas. O conhecimento de tais alterações é fundamental para a otimização dos parâmetros de processamento desse tipo de estrutura. Dessa forma, investigaram-se as alterações provocadas em estruturas MOS Pt/HfO₂/semicondutor após tratamentos térmicos em O₂.

Para tanto, foram comparados os resultados de amostras i) preparadas sobre substratos de Ge e Si e ii) com duas espessuras de eletrodo metálico (5 e 20 nm). Também foram preparadas amostras sem o eletrodo metálico. Em todos os casos, a camada dielétrica era de 5nm de HfO₂. Nos resultados mostrados a seguir, as amostras serão identificadas conforme o substrato semicondutor e a espessura do eletrodo de Pt, segundo a notação: Pt/Hf/Ge (5), Pt/Hf/Si (5), Pt/Hf/Ge (20) e Pt/Hf/Si (20).

Após a deposição, as amostras foram submetidas a análises de XRR, da qual extraímos a espessura, densidade dos filmes e a rugosidade das interfaces formadas (tabela 6).

Tabela 6 – Resultados obtidos através de simulação dos perfis de refletividade.

Pt/Hf/Ge (5)			
Camada	Densidade (g/cm³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Pt	22.0	5.0	0.53
HfO ₂	9.5	5.7	0.63
GeO ₂	3.2	0.3	0.53
Ge	5.0	-	0.25
Pt/Hf/Ge (20)			
Camada	Densidade (g/cm³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Pt	22.2	18.6	0.57
HfO ₂	10.7	4.9	0.47
GeO ₂	3.6	0.6	0.47
Ge	5.6	-	0.81
Pt/Hf/Si (5)			
Camada	Densidade (g/cm³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Pt	22.7	5.0	0.36
HfO ₂	10.7	5.7	0.46
SiO ₂	2.9	1.9	0.56
Si	2.5	-	0.25
Pt/Hf/Si (20)			
Camada	Densidade (g/cm³)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
Pt	21.0	18.5	0.40
HfO ₂	9.7	5.0	0.41
SiO ₂	3	1.5	0.45
Si	2.1	-	0.26

Após a deposição, as amostras foram submetidas a análises de XRR, da qual extraímos a espessura, densidade dos filmes e a rugosidade das interfaces formadas (tabela 6). Os reflectogramas foram simulados supondo-se a formação de óxido nativo sobre os substratos de Ge e Si. Tais camadas são resultado da oxidação do substrato semiconductor durante a deposição do filme de HfO₂. Conforme observado por análises de XPS. Os resultados de espessura foram próximos aos valores nominais, confirmando a validade dos parâmetros utilizados nas deposições. Os valores de densidade estão próximos aos valores tabelados e as rugosidades das interfaces apresentam valores bem menores do que a espessura das camadas. Tais observações indicam a obtenção de camadas com composição e espessura bem definidas. O modelo de camadas estratificadas utilizado na simulação dos reflectogramas é uma simplificação da amostra real uma vez que não é considerada a formação de compostos intermediários nas

interfaces, especialmente na interface HfO_2 /semicondutor. A adequação desse modelo simplificado ao reflectograma obtido experimentalmente evidencia que não há uma formação expressiva desses compostos intermediários nas estruturas logo após a deposição das camadas.

Após essa caracterização inicial, foram realizados os tratamentos térmicos das amostras durante 15 min sob 1 atm de $^{18}\text{O}_2$. As temperaturas utilizadas foram de 350, 450 e 550°C, na mesma faixa onde foram observadas melhorias elétricas das estruturas MOS em estudos anteriores. As amostras foram analisadas por NRA, onde podemos determinar a quantidade total de ^{18}O incorporada. A figura 22 mostra os resultados obtidos da análise de NRA das amostras sem eletrodo de Pt: Hf/Ge e Hf/Si.

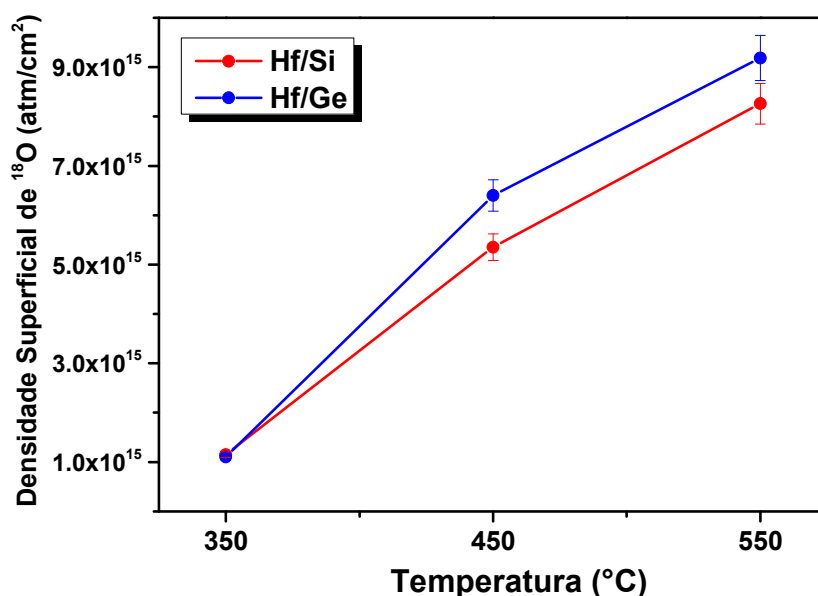


Figura 22 – Quantidade de ^{18}O presente nas amostras de Hf/Ge e Hf/Si tratadas em diferentes temperaturas por 15 min e 1 atm de O_2 .

Como podemos observar, conforme aumenta a temperatura de tratamento, aumenta a incorporação de ^{18}O . A incorporação de ^{18}O é levemente maior no caso das amostras preparadas sobre Ge, o que era esperado devido à maior inércia química do substrato de Si.

A partir da análise de NRP dessas mesmas amostras (figura 23), podemos observar que os perfis de concentração seguem o mesmo comportamento, maiores quantidades de ^{18}O incorporadas conforme se aumenta a temperatura de tratamento. Para que fosse possível ter as referências de interface, preparam-se amostras de $\text{Hf}^{18}\text{O}_2/\text{Ge}$ e $\text{Hf}^{18}\text{O}_2/\text{Si}$ a partir da introdução de gás de $^{18}\text{O}_2$ no processo de deposição por *sputtering*.

Se comparamos esses resultados com os obtidos na investigação da passivação sulfídrica deste trabalho, pode-se observar que não há diferenças de incorporação à 350°C, sejam em 30 min de tratamento ou 15 min (figuras 23 e 20). Porém, há maior incorporação de ^{18}O à 500°C e 30 min do que à 550°C e 15 min (figuras 23 e 20). Assim, podemos inferir que, em temperaturas acima de 450°C, o tempo de tratamento passa a ter influência na incorporação de ^{18}O .

A porcentagem incorporada em relação ao filme estequiométrico de HfO_2 está de acordo com a investigação de Goncharova et al. [61], na qual foi investigada a difusão de O em filmes de HfO_2 depositados sobre Si. Naquele trabalho, foi demonstrado o fator de troca do ^{18}O no HfO_2 com diferentes camadas interfaciais, em tratamentos de 30min à 490°C. Também foi mostrado que a troca isotópica no HfO_2 se dá através da difusão de espécies dissociadas de O_2 . A dissociação ocorre em sítios de Hf metálico presentes na superfície do óxido e difundem através dos contornos de grão.

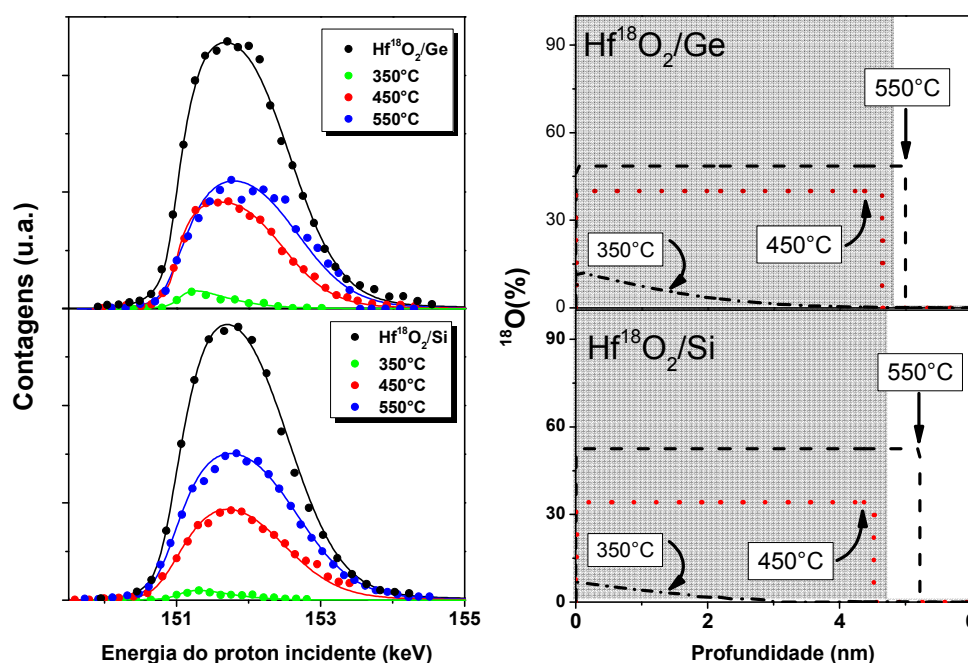


Figura 23 - À esquerda, curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras sem o eletrodo de Pt: Hf/Ge (superior) e Hf/Si (inferior). Os símbolos são referentes aos dados experimentais e as linhas referem-se às simulações. À direita, os perfis de concentração de ^{18}O obtidos a partir das simulações das amostras de Ge (topo) e Si (abaixo).

Em seguida, foram analisadas por NRP, as amostras de Pt/Hf/Ge (5) e Pt/Hf/Si (5), tratadas nas mesmas condições descritas anteriormente, agora com eletrodo de Pt depositado. Os resultados são mostrados na figura 24.

As amostras tratadas a 350°C apresentaram incorporação de ^{18}O apenas na superfície do eletrodo de Pt, sem alcançar o filme dielétrico. Uma estimativa da escala em profundidade na figura 24 pode ser obtida observando-se os dados relativos obtidos a partir de uma amostra padrão, Pt/Hf $^{18}\text{O}_2$ /Ge e Pt/Hf $^{18}\text{O}_2$ /Si, preparadas a partir da introdução de gás de $^{18}\text{O}_2$ no processo de deposição por *sputtering*. Nos tratamentos a 450°C, observamos a incorporação de ^{18}O nos filmes de HfO $_2$ dos dois substratos. Porém, nos substratos de Ge, a incorporação parece estender-se além da interface, ainda que em pequenas quantidades. A 550°C, observamos algumas mudanças importantes: no caso do Ge, observamos uma forte incorporação além da interface original, o que nos leva a afirmar que o substrato de Ge é oxidado. No silício, a incorporação se dá no filme dielétrico, avançando, em menor quantidade, além da interface original. Tais observações evidenciam a influência do eletrodo de Pt na incorporação de ^{18}O , principalmente se compararmos os resultados das figuras 23 e 24. A diferença de incorporação observada entre os substratos pode ser devido às reações de interface, que podem levar ao transporte de Ge e ^{18}O para dentro do filme de HfO $_2$ [16].

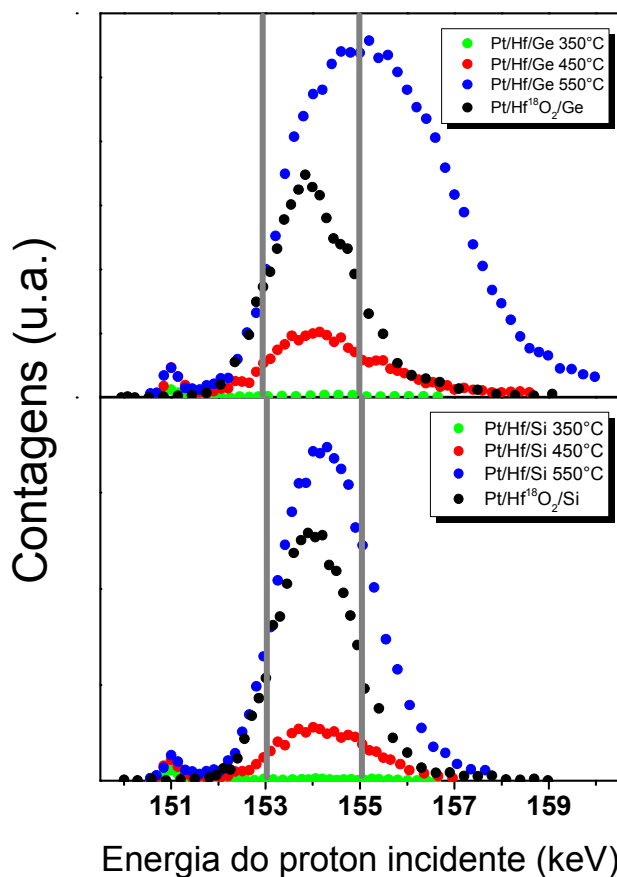


Figura 24 - Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras Pt/Hf/Ge (5) (superior) e Pt/Hf/Si (5) (inferior). A estimativa das interfaces Pt/HfO $_2$ e HfO $_2$ /semicondutor em energia, estão indicadas pelas linhas em cinza.

A altura das curvas de excitação a 550°C são maiores que a altura da curva de excitação da amostra de referência, para os dois substratos. Logo, foi realizado o NRA das amostras de referência. Obtém-se o resultado de $2.2 \times 10^{16} \text{ atm/cm}^2$ de ^{18}O para o Si e $1.7 \times 10^{16} \text{ atm/cm}^2$ para o Ge. Depois de realizado RBS, constatado que a quantidade de Hf nos filmes é idêntica ($\sim 1.4 \times 10^{16} \text{ atm/cm}^2$) e que os parâmetros utilizados na deposição garantem um filme estequiométrico [40], podemos inferir que a densidade superficial de ^{18}O em todo o filme deveria ser de, aproximadamente, $2.8 \times 10^{16} \text{ atm/cm}^2$. Ou seja, embora seja introduzido ^{18}O na deposição por *sputtering*, existe uma proporção de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no filme. Já a diferença de densidade superficial de ^{18}O entre os substratos Si e Ge pode ser resultado de uma pré-camada de óxido nativo sobre o substrato de Ge, devido à exposição ao ar antes da deposição (levando a disparidades no coeficiente de adesão). Outra possível explicação é a ocorrência de troca isotópica do ^{16}O do óxido nativo e o ^{18}O da deposição. Devido à pequena espessura dos filmes e a sensibilidade das técnicas de análise, esses processos podem levar diferenças significativas. De qualquer forma, embora a quantidade total de ^{18}O seja diferente, o importante é que a quantidade de ^{18}O distribui-se ao longo de todo o filme, o que garante uma referência de interface Pt/HfO₂ e HfO₂/Ge (ver figura 23).

A espessura da camada de Pt pode influenciar na quantidade de O que é fornecida às camadas abaixo da mesma. Tal característica pode influenciar nas alterações da estrutura MOS, conforme dito anteriormente [33]. A figura 25 mostra os resultados das análises de NRP obtidos para amostras de Pt/Hf/Ge (20) e Pt/Hf/Si (20) após serem tratadas à 350, 450 e 550°C por 15 min e 1 atm de $^{18}\text{O}_2$.

Igualmente ao conjunto anterior de amostras, à 350°C as amostras apresentaram incorporação de ^{18}O na região superficial do eletrodo de Pt. A 450°C, tal incorporação superficial é intensificada, o que pode ser decorrente da oxidação do filme de Pt. Ainda podemos observar que, em ambos os substratos, houve incorporação no filme de HfO₂. Nos tratamentos a 550°C, a incorporação de ^{18}O na região do HfO₂ é mais expressiva. Ao invés de avançar para além da interface original, como anteriormente, a amostra de Ge parece ter incorporado ^{18}O apenas no HfO₂, assim como a de Si.

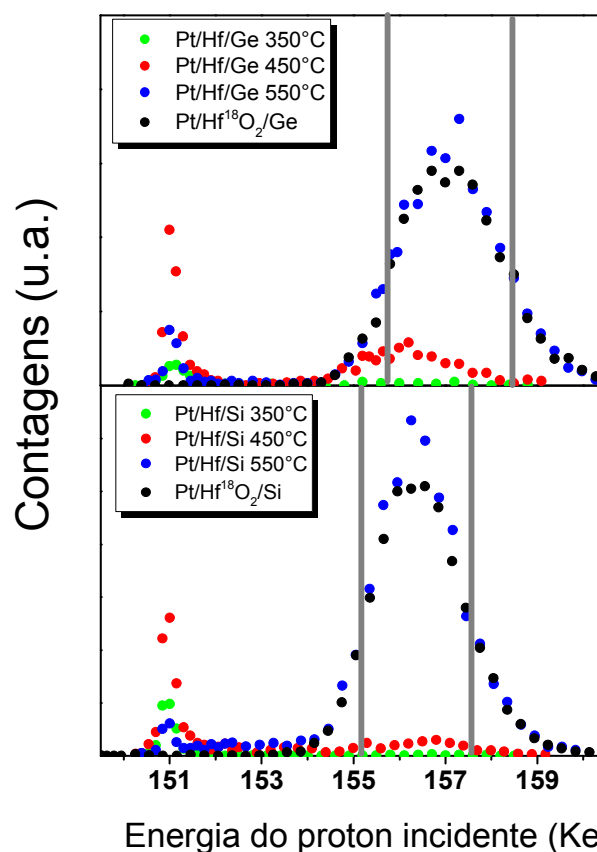


Figura 25 - Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras Pt/Hf/Ge (20) (superior) e Pt/Hf/Si (20) (inferior). A estimativa das interfaces Pt/HfO₂ e HfO₂/semicondutor em energia, estão indicadas pelas linhas em cinza.

Foram realizadas análises de NRA, para quantificar o ^{18}O presente nas amostras. A figura 25 mostra os resultados obtidos. É possível afirmar que a incorporação de ^{18}O aumenta com a temperatura, em todos os casos. Nas amostras tratadas à 350°C e 450°C, observa-se comportamento semelhante para todas as amostras. A 550°C, algumas diferenças ficam nítidas: as amostras que possuem o eletrodo de Pt com espessura de 5nm incorporam uma quantidade maior de ^{18}O em comparação com as amostras que possuem o eletrodo de Pt de 20nm de espessura. No caso do Ge, a amostra de Pt/Hf/Ge (5) incorpora duas vezes mais ^{18}O que a amostra Pt/Hf/Ge (20). A incorporação de ^{18}O acima da quantidade total estimada de O do filme de HfO₂, na amostra de Pt/Hf/Ge (5) tratada a 550°C, é uma forte evidência da oxidação do substrato. Tais observações são coerentes com os resultados de NRP e, ainda, mostram que a espessura da Pt influencia na incorporação de ^{18}O .

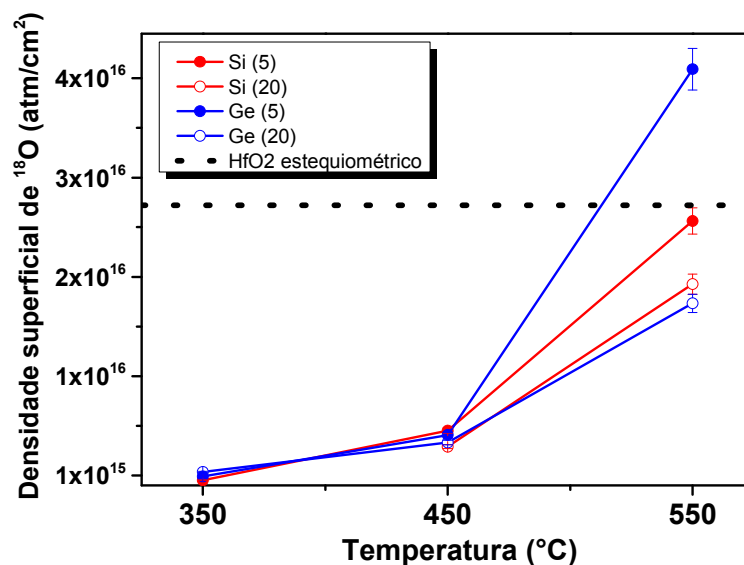


Figura 26 – Quantidade de ^{18}O presente nas amostras de Pt/Hf/Ge (5), Pt/Hf/Ge (20), Pt/Hf/Si (5) e Pt/Hf/Si (20) tratadas a 350, 450 e 550°C por 15 min e 1 atm de O_2 . O tracejado preto representa a estimativa da quantidade de O em um filme estequiométrico de HfO_2 .

Assim, até aqui, infere-se que a temperatura dos tratamentos e a espessura da Pt tem influência na incorporação, bem como que a Pt modifica a reatividade do oxigênio com a estrutura HfO_2 /semicondutor. A fim de observar se há saturação no processo de incorporação de ^{18}O , preparou-se uma nova série de amostras: amostras Hf/Ge foram tratadas a 450°C e a 1 atm de $^{18}\text{O}_2$ por 15 min e 2 h. Em seguida, realizaram-se os mesmos experimentos com amostras Pt/Hf/Ge (5). Após, analisaram-se as amostras por NRP (figura 27).

Para as amostras de Hf/Ge, o tempo não parece exercer nenhuma influência quanto a incorporação. Inclusive, pode-se inferir que, a 450°C, após os 15 min de tratamento, atinge-se a saturação na troca isotópica de O no filme de HfO_2 . É importante notar que essa observação sobre o tempo de tratamento comprova a constatação anterior de que, acima de 450°C, o tempo de tratamento passa a ter influência na incorporação de O na interface (comparação feita entre a figura 20 e 23), ou seja, em altas temperaturas estamos fora da condição de saturação. Para as amostras com camada de Pt, um maior tempo de tratamento resulta em uma maior incorporação de ^{18}O , indicando que não há saturação como no caso anterior. Esse resultado ratifica o papel da Pt na formação de espécies mais reativas.

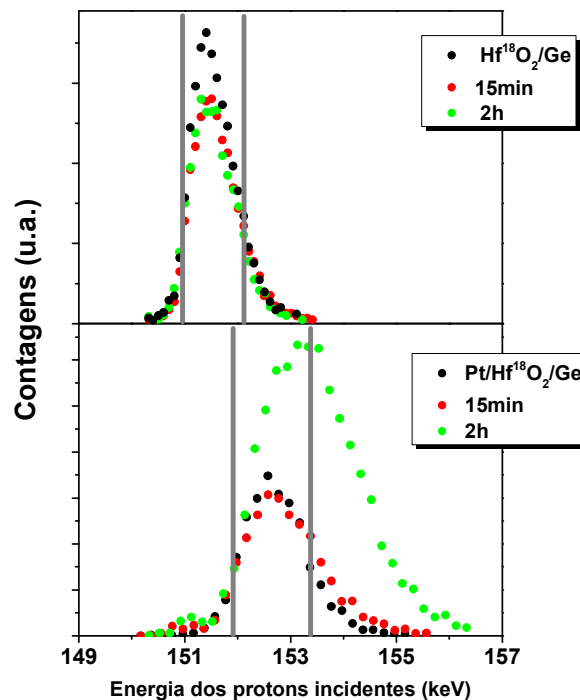


Figura 27 - Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ das amostras Hf/Ge (superior) e Pt/Hf/Ge (5) (inferior). As estimativas das interfaces em energia estão indicadas pelas linhas em cinza. Os símbolos são referentes aos dados experimentais.

A estabilidade de estruturas $\text{HfO}_2/\text{GeO}_2/\text{Ge}$ frente a tratamentos térmicos em N_2 foi investigada por Soares *et al.* [16]. Naquele trabalho, foi observado o transporte de Ge e O da camada de GeO_2 para o interior da camada de HfO_2 onde eram incorporados ou desorvidos da amostra. Chandra *et al.*[34] observaram a diminuição da camada interfacial de óxidos de Ge por microscopia eletrônica de transmissão, em estruturas de Pt/Hf/Ge quando tratadas à 500°C por 30 min em O_2 . É observado, porém, o crescimento da camada de HfO_2 após os tratamentos (de 6 nm para 6,5 nm). Tal observação, naquele trabalho, é atribuído a formação de HfGeO_x .

Nas amostras do presente trabalho, a atmosfera de tratamento oxida o substrato de Ge (vide figuras 24 e 25) e pode promover a incorporação de Ge e O na camada de HfO_2 . Tal incorporação mudará as características da camada de HfO_2 , alterando suas propriedades elétricas. A fim de investigar uma possível mudança na estrutura das camadas depositadas após o tratamento térmico em O_2 , realizou-se XRR das amostras de Pt/Hf/Ge (5) tratadas a 450°C e 550°C (figura 28). Comparando as curvas experimentais, podemos observar diferenças no formato das curvas resultantes, o que indica a modificação na estrutura das camadas. Possíveis alterações causadas por tais tratamentos, as quais modificam os reflectogramas são: Incorporação de Ge e O na

camada de HfO_2 , formação de compostos mistos de Ge e Hf (germanetos e germanatos de Hf), bem como o crescimento de um filme interfacial de GeO_2 . Após tentativas de simular os reflectogramas, não foi possível obter um ajuste adequado. A complexidade da estrutura e composição das camadas não permite um ajuste sem a utilização excessiva de variáveis, o que compromete a validade do ajuste alcançado.

Em resumo, a 350°C , não há incorporação de O significativa nos filmes de Pt e HfO_2 , muito menos na interface dielétrico/ semicondutor. A 450°C , pode-se dizer que a incorporação de ^{18}O se dá na região do dielétrico, através de troca isotópica, sendo mais expressiva para espessuras de 5 nm de Pt. A 550°C , a incorporação avança para além da interface original, oxidando o substrato. Tal observação é mais expressiva para amostras com espessura de Pt de 5nm. Nessas, o substrato de Ge parece ter influência sobre a quantidade de ^{18}O incorporado, devido à sua natureza reativa. Tal natureza reativa também é responsável pela modificação da estrutura estratificada das amostras.

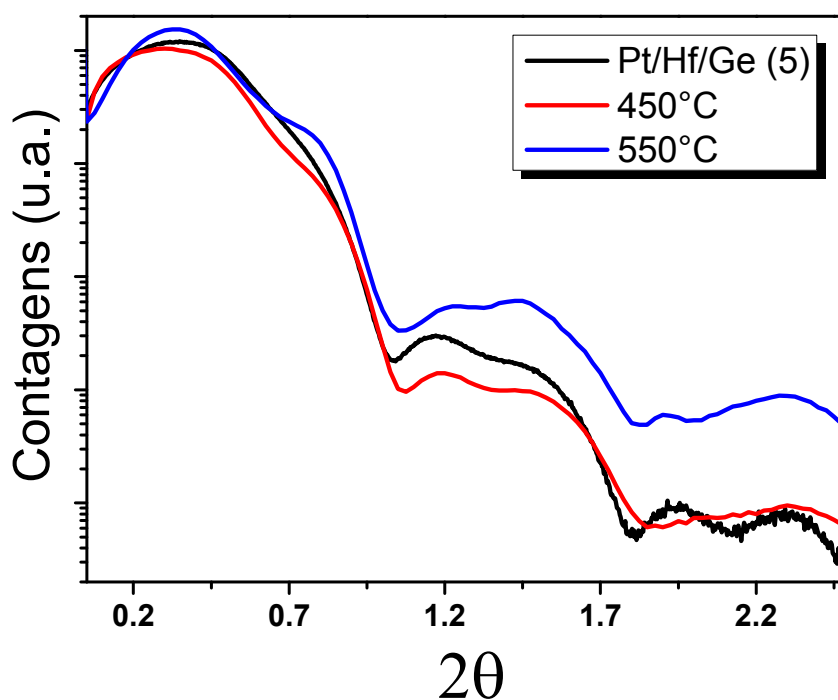


Figura 28 – Reflectogramas da amostra Pt/Hf/Ge (5) como depositada e tratada à 450 e 550°C .

CONCLUSÃO

Na primeira parte do trabalho foi evidenciado o papel da passivação sulfídrica na melhoria da estabilidade de estruturas dielétrico/Ge submetidas a tratamentos térmicos. A passivação sulfídrica da superfície do Ge, realizada via imersão do substrato de Ge em solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, levou a uma maior hidrofobicidade e menor quantidade de óxidos na superfície desse substrato. Após a deposição do dielétrico, a estrutura resultante foi testada frente a tratamentos térmicos. As estruturas que foram passivadas com enxofre apresentaram menor incorporação de O na região da interface. Tal comportamento foi atribuído a menor quantidade de GeO_2 interfacial na amostra como depositada, o que resulta em uma maior estabilidade da estrutura como um todo. Os resultados obtidos comprovam a eficácia da passivação com enxofre na melhoria da estabilidade de estruturas dielétrico/Ge.

Na segunda parte, investigou-se o papel do eletrodo de porta em estruturas do tipo Pt/ HfO_2 /Ge no que se refere à estabilidade da mesma a tratamentos térmicos. A utilização de um eletrodo de Pt alterou a incorporação de O na estrutura. Além disso, a composição da camada dielétrica de HfO_2 é resultado da presença ou não desse eletrodo durante o recozimento em O_2 . Tal influência é resultado da modificação da reatividade do O_2 ao interagir com a camada de Pt. Sabe-se que o O_2 adsorve, dissocia e difunde em camadas de Pt, gerando espécies mais reativas que o O_2 [62]. Acima de 450°C , tais espécies são incorporadas ao longo do filme dielétrico, e difundem até a interface HfO_2 /semicondutor, oxidando o substrato. Maiores espessuras de Pt diminuem a concentração dessas espécies na interface Pt/ HfO_2 devido à diminuição do gradiente de concentração das mesmas no interior da camada de Pt. Ficou claro que tempo, temperatura e espessura do eletrodo são variáveis importantes no ajuste do processo de recozimento da estrutura Pt/ HfO_2 /Ge em O_2 . Na figura 29 foi feito um diagrama esquemático dos fenômenos observados nesse processo.

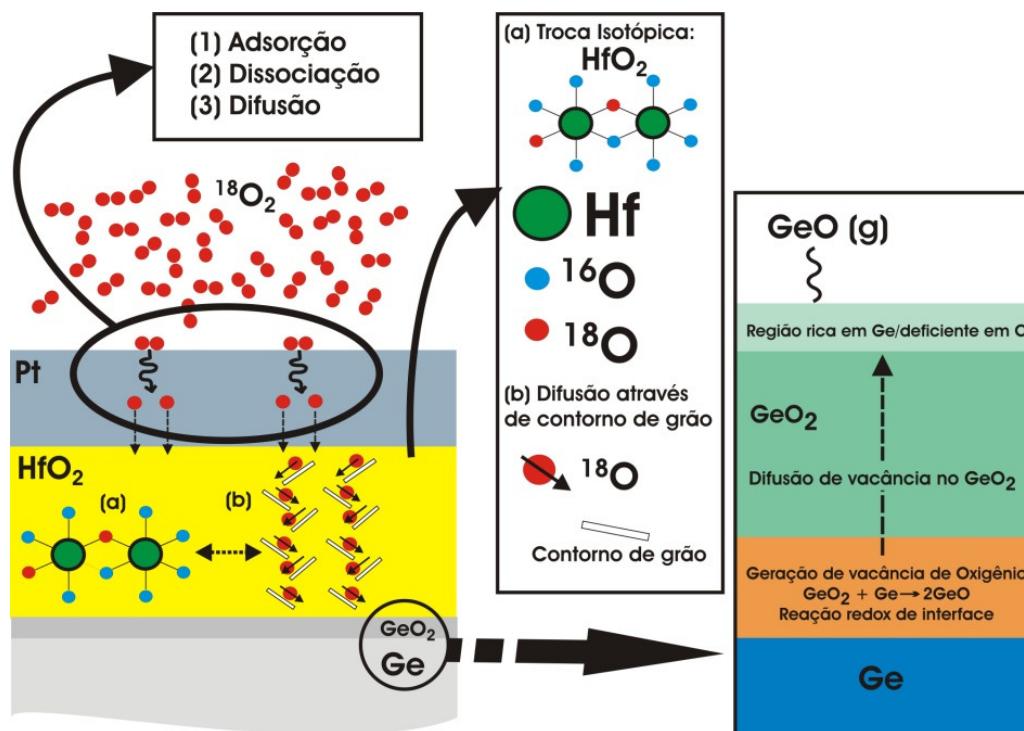


Figura 29 – Esquema ilustrativo dos fenômenos envolvidos na incorporação de ^{18}O pelas estruturas Pt/HfO₂/Ge. O esquema foi montado baseando-se em [14,61,62].

Assim, podemos concluir que o eletrodo de Pt adsorve e dissocia o O₂, gerando espécies reativas que difundem pelo eletrodo até o filme de HfO₂ [62], facilitando a sua incorporação. As espécies reativas produzidas difundem pelo HfO₂ através dos contornos de grão da estrutura poli cristalina do filme [61], realizando troca isotópica e a oxidação de sítios deficientes em O. Na interface HfO₂/GeO₂, sítios deficientes em oxigênio são gerados devido a reação de interface GeO₂/Ge [14], aumentando a incorporação de ^{18}O e oxidando o substrato. Dessa forma, mostrou-se o papel do eletrodo de Pt no processamento de estruturas MOS construídas sobre Ge: o eletrodo altera a concentração e reatividade das espécies que interagem com o filme dielétrico durante seu tratamento em O₂.

Como perspectivas, a fim de complementar o entendimento dos fenômenos envolvidos nesse processo, estão previstos experimentos para a análise das modificações composicionais da camada de HfO₂. Além disso, também será investigada a possível perda de oxigênio originalmente presente na camada de HfO₂ durante esse processo.

REFERÊNCIAS

- 1- K. KANO; *Semiconductor Devices*, Prentice Hall, 3° Ed.
- 2- B. E. DEAL, A. S. GROVE; *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*; *Journal of Applied Physics*, 363770 (1965)
- 3- I.J.R. BAUMVOL; *Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon*, *Surface Science Reports* 36, 1-8 (1999) 1-166
- 4- G.E. MOORE; *Cramming more componentes onto integrated circuits*; *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 114-117 (1965).
- 5- <http://www.intel.com/content/www/br/pt/silicon-innovations/moores-law-consumer-technology.html?wapkw=%28moore%29>, acesso em abril de 2012
- 6- R.H. DENNARD, F.H. GAESSLEN, H. YU, et al; *Design of ion-implanted MOSFET'S with very small physical dimensions*; *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, v. Sc-9, n. 5, p. 256-268 (1974).
- 7- L. C. FELDMAN, E. P. GUSEV, E. GARFUNKEL; *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*, Kluwer, 1998
- 8- <http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/intel-22nm-technology.html>, acesso em julho de 2014
- 9- R. PILLARISSETTY; *Academic and industry research progress in germanium nanodevices*, *Nature*, 479 (2011) 324
- 10- W. J. SWART; *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*, Editora Unicamp, 2008
- 11- D. KUZUM, T. KRISHNAMOHAN, A. NAINANI, Y. SUN, P. A. PIANETTA; H.-S. PHILIP WONG, K. C. SARASWAT; *High-Mobility Ge N-MOSFETs and Mobility Degradation Mechanisms*, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58, 1 (2011) 59
- 12- Kamata, Y. *High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics*, *Materials today*, 11 (2008) 30-38
- 13- S. R. M. DA SILVA, G. K. ROLIM, G. V. SOARES, I. J. R. BAUMVOL, C. KRUG, L. MIOTTI, F. L. FREIRE, M. E. H. M. DA COSTA, C. RADTKE; *Oxygen transport and GeO₂ stability during thermal oxidation of Ge* *Applied physics letters* 100 (2012) 191907
- 14- S. K. WANG, K. KITA, T. NISHIMURA, K. NAGASHIO, A. TORIUMI; *Kinetic Effects of O-Vacancy Generated by GeO₂/Ge Interfacial Reaction*, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 10PE04-1
- 15- C. RADTKE G. K. ROLIM, S. R. M. DA SILVA, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. R. BAUMVOL; *Desorption of Ge Species during Thermal Oxidation of Ge and Annealing of HfO₂/GeO₂ Stacks* *ECS Trans.* 2012 45(4): 137-144;
- 16- G. V. SOARES, C. KRUG, L. MIOTTI, K. P. BASTOS, G. LUCOVSKY, I. J. R. BAUMVOL, C. RADTKE; *Intermixing between HfO₂ and GeO₂ films*

- deposited on Ge(001) and Si(001): Role of the substrate* Appl. Phys. Lett., 98 (2011) 131912
- 17- A. DELABIE, S. SIONCKE, J. RIP, S. ELSHOCHT, M. CAYMAX, G. POURTOIS, K. PIERLOOT; *Mechanisms for the Trimethylaluminum Reaction in Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition on Sulfur Passivated Germanium* J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17523–17532
 - 18- N.M. BOM, G.V. SOARES, C. KRUG, I.J.R. BAUMVOL, C. RADTKE; *Probing the stability of Al₂O₃/Ge structures with ion beams*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 273 (2012) 146–148
 - 19- M. HOUSSA, (Ed). *High- κ Gate Dielectrics*, Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004
 - 20- K. J. HUBBARD, D. G. SCHLOM; *Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon* Journal of Materials Research, v. 11, n. 11, p. 2757, 1996.
 - 21- M. GUTOWSKI, J. E. JAFFE, C. L. LIU, M. STOKER, R. I. HEGDE, R. S. RAI, P.J. TOBIN; *Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂* Applied Physics Letters, v. 80, n. 11, p. 1897, 2002.
 - 22- J. ROBERTSON, *Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*, Journal of Vacuum Science & Technology B, v. 18, n. 3, p. 1785, 2000.
 - 23- W. J. ZHU, T. P. MA, T. TAMAGAWA, J. KIM, Y. DI; *Current transport in metal/hafnium oxide/silicon structure*, IEEE Electron Device Letters, v. 23, n. 2, p. 97, 2002.
 - 24- V. V. AFANAS'EV, A. STESMANS, F. CHEN, X. SHI, S. A. CAMPBELL; *Internal photoemission of electrons and holes from (100)Si into HfO₂*, Applied Physics Letters, v. 81, n. 6, p. 1053, 2002.
 - 25- H. KIM, *Nano-scale zirconia and hafniadieletrics grow by atomic layer deposition: Crystallinity interface structures and electrical properties*; Dissertação (Ph. D.), Stanford University, Stanford, CA 2004
 - 26- G. W. ANDERSON, M. C. HANF, P. R. NORTON, Z. H. LU, M. J. GRAHAM; *The S-passivation of Ge(100)-(1x1)*, Appl.Phys. Lett., 9, 66 (1995) 1123-1125
 - 27- P. F. LYMAN, O. SAKATA, D. L. MARASCO, T. L. LEE, K. D. BRENEMAN, D. T. KEANE, M. J. BEDZYK; *Structure of a passivated Ge surface prepared from aqueous solution*, Surface Science, 462 (2000) 594-598.
 - 28- Y. LEE, K. PARK, Y. S. CHO, S. LIM; *Effect of Ge surface termination on oxidation behavior*, Applied Surface Science 254 (2008) 7544–7548
 - 29- M. M. FRANK, S. J. KOESTER, M. COPEL, J. A. OTT, V. K. PARUCHURI, H. SHANG; *Hafnium oxide gate dielectrics on sulfur-passivated germanium*, Applied Physics Letters, 89, (2006) 112905
 - 30- S. SIONCKE, H.C. LIN, G. BRAMMERTZ, A. DELABIE, T. CONARD, A. FRANQUET, M. MEURIS, H. STRUYF, S. DE GENDT, M. HEYNS, C. FLEISCHMANN, K. TEMST, A. VANTOMME, M. MÜLLER, M. KOLBE, B.

- BECKHOFF, M. CAYMAX; *Atomic layer deposition of high-k dielectrics on sulphur-passivated germanium*, Journal of The Electrochemical Society, 158 (7), (2011) H687-H692
- 31- S. SIONCKE, J. CEUPPENS, D. LIN, L. NYNS, A. DELABIE, H. STRUYF, S. DE GENDT, M. MÜLLER, B. BECKHOFF, M. CAYMAX; *Atomic layer deposition of Al₂O₃ on S-passivated Ge*, Microelectronic Engineering, 88 (2011) 1553–1556
- 32- X. ZOU, J.P. XU, C.X. LI, P.T. LAI; *Suppressed growth of unstable low-k GeO_x interlayer in Ge metal-oxide-semiconductor capacitor with high-k gate dielectric by annealing in water vapor*, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 163502
- 33- C. HENKEL, O. BETHGE, S. ABERMANN, S. PUCHNER, H. HUTTER, E. BERTAGNOLLI; *Pt-assisted oxidation of (100)-Ge/high-k interfaces and improvement of their electrical quality*, Appl. Phys. Lett., 97 (2010) 152904
- 34- S. V. J. CHANDRA, M. IL JEONG, Y. C. PARK, J. W. YOON, C. J. CHOI; *Effect of Annealing Ambient on Structural and Electrical Properties of Ge Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors with Pt Gate Electrode and HfO₂ Gate Dielectric*, Materials Transactions, 52, 1, (2011) 118-123
- 35- S. DENG, Q. XIE, D. DEDUYTSCHÉ, M. SCHAEKERS, D. LIN, M. CAYMAX, A. DELABIE, S. BERGHE, X. QU, C. Detavernier; *Effective reduction of fixed charge densities in germanium based metal oxide-semiconductor devices*, Appl. Phys. Lett., 99 (2011) 052906
- 36- H. OKUMURA, T. AKANE, S. MATSUMOTO; *Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE*, Applied Surface Science 125 (1998) 125-128
- 37- M. D. MATTOX, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, 1998
- 38- K. WASA, M. KITABATAKE, H. ADACHI; *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, Springer, 2004
- 39- <http://www.ajaint.com/whatis.html>, acesso em fevereiro de 2014
- 40- T. O. FEIJÓ, G. V. SOARES, *Determinação dos parâmetros de deposição de filmes de HfO₂ depositados sobre Si por sputtering*, ANAIS DO VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA FÍSICA, v. 1 (2011) n. 1
- 41- L. C. FELDMAN, T. L. ALFORD, J. W. MAYER; *Fundamentals of nanoscale film analysis*, Springer Science, 2007.
- 42- W. CHU, *Rutherford backscattering spectrometry* New York: Academic Press, 1978
- 43- E. Rutherford, F.R.S.* Philosophical Magazine Series 6, vol. 21 May 1911, p. 669-688
- 44- H. Luth, *Scattering from surfaces and thin films*, Springer, Fourth Edition
- 45- M. D. T. SALGADO, *Estudo experimental de filmes ultrafinos de oxinitreto de silício por substituição isotópica e perfilometria com resolução subnanométrica*, Tese (doutorado em física) Instituto de Física, UFRGS, POA (1999)

- 46- P. R. PEZZI; *Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes*, Dissertação (mestrado em física) Instituto de Física, UFRGS, POA (2004)
- 47- WATTS AND WOLSTENHOME, *An introduction of surface analysis by XPS and AES*.
- 48- J.C. VICKERMAN and I.S. GILMORE, *Surface Analysis: The Principal Techniques*, Wiley, 2nd Edition
- 49- M. N. BOHN, *Propriedades físico-químicas de filmes finos de Al₂O₃ depositados por sputtering sobre Ge*; Dissertação (mestrado em física) Instituto de Física, UFRGS, POA (2011)
- 50- Quick Start Guide, X'pert Reflectivity, Version 13a, PANalytical B.V.
- 51- M. YASAKA; *X-ray thin films measurements techniques: x-ray reflectivity measurement*, The Rigaku Journal, 26(2) (2010)
- 52- L. G. PARRATT; *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*; Physical Review, v. 95, n.2, p. 359-369 (1954)
- 53- S. K. SAHARI, H. MURAKAMI, T. FUJIOKA, T. BANDO, A. OHTA, K. MAKIHARA, S. HIGASHI, S. MIYAZAKI; *Native Oxidation Growth on Ge(111) and (100) Surfaces*, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 04DA12
- 54- L. FENG, Z. LIU, Y. SHEN; *Compositional, structural and electronic characteristics of HfO₂ and HfSiO dielectrics prepared by radio frequency magnetron sputtering*, Vacuum, 83 (2009) 902–905
- 55- C. FLEISCHMANN; M. HOUSSA, M. MULLER; B. BECKHOFF; H. BOYEN; M. MEURIS; K. TEMST; A. VANTOMME; *Liquid-Phase Adsorption of Sulfur on Germanium: Reaction Mechanism and Atomic Geometry*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 7451–7458
- 56- O. RENAULT, L. FOURDRINIER, E. MARTINEZ, L. CLAVELIER, C. LEROYER, N. BARRET, C. CROTTI; *High-resolution photoelectron spectroscopy of Ge-based HfO₂ gate stacks*, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 052112
- 57- D. SAHIN, I. YILDIZ, A.I. GENCER, G. AYGUN, A. SLAOU, R. TURAN; *Evolution of SiO₂/Ge/HfO₂(Ge) multilayer structure during high temperature annealing*, Thin Solid Films, 518 (2010) 2365–2369
- 58- S. SAYAN, E. GARFUNKEL, T. NISHIMURA, W. H. SCHULTE, T. GUSTAFSSON, G.D. WILK; *Thermal decomposition behavior of the HfO₂/SiO₂/Si system*, Appl. Phys., 94, (2003) 928
- 59- S. TOYODA, J. OKABAYASHI, H. KUMIGASHIRA, M. OSHIMA, K. ONO; *Effects of interlayer and annealing on chemical states of HfO₂ gate insulators studied by photoemission spectroscopy*, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 2328
- 60- K. KITA, S. SUZUKI, H. NOMURA, T. TAKAHASHI, T. NISHIMURA, A. TORIUMI, *Direct evidence of GeO volatilization from GeO₂/Ge and impact of its suppression on GeO₂/Ge metal-insulator-semiconductor characteristics* Jpn. J. Appl. Phys., 47, 4 (2008) 2349

- 61-L. V. GONCHAROVA, M. DALPONTE, D. G. STARODUB, AND T. GUSTAFSSON, E. GARFUNKEL, P. S. LYSAGHT, B. FORAN, J. BARNETT, AND G. BERSUKER; *Oxygen diffusion and reactions in Hf-based dielectrics* Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 044108
- 62-Z. YANG, J. WANG, X. YU, *Density functional theory studies on the adsorption, diffusion and dissociation of O₂ on Pt(111)*, Physics Letters A 374 (2010) 4713–4717